

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

SERIE 2.^a

TOMO XXVIII

Núm. 3



1973

INDICE DE MATERIAS

- F. PÉREZ MONASOR. — *Grupos finitos separados respecto de una formación de Fitting* 253
- R. ALCALÁ y J. FERNÁNDEZ GARCÍA. — *Determinación de las estructuras cristalinas de los acetatos de hierro y cobalto* 303
- J. BELTRÁN MARTÍNEZ y J. FAUS PAYÁ. — *Interacciones iónicas en cromatografía inorgánica sobre papel. II. Eluyentes con ácidos* 327
- J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUAN, J. F. CACHO PALOMAR y J. R. CASTILLO SUÁREZ. — *Determinación amperométrica de cobre con ditioxamida* 339
- R. USÓN, P. ROYO y J. FORNIÉS. *Pentafluorofenil - Complejos de paladio (II)* 349
- R. USÓN, P. ROYO y J. GIMENO. — *Pentafluorofenil - Complejos de platino (IV)* 355
- H. MARCO MOLL, M. C. VILA y C. HERAS. — *Efectos del fungicida Benlate 50 % en el núcleo celular* 373

GRUPOS FINITOS SEPARADOS RESPECTO DE UNA FORMACION DE FITTING

P O R

F. PÉREZ MONASOR

Departamento de Algebra y Fundamentos
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The central point of this work is the theory of a certain class of finite groups which we call F -separated. Our aim is to synthesize the normal structure of the π -separated groups (where π is a set of prime numbers) and that of the finite soluble groups.

All the groups considered are finite.

The first chapter has been divided in four sections.

1. Homomorphos

(1.1) A homomorph is a class H of groups such that whenever $G \in H$ every homomorphic image \bar{G} of G also belongs to H .

(1.2) We recall some standard terminology: 1) A class of groups L is called s -closed if $G \in L$ and $S \leq G$ imply $S \in L$; 2) L is called saturated if $G/\Phi(G) \in L$ implies $G \in L$; 3) L is called extensible if $G/N \in L$ and $N \in L$ imply $G \in L$.

(1.3) Given a homomorph H the following properties are equivalent: 1) H is saturated, 2) When $G/N \in H$ there exists $M \leq G$, $M \in H$ such that $G = MN$.

We define in (1.4) the H -covering of a group G in the same manner as is usually defined in the case of formations, and the most elementary properties of the coverings of formations are obviously extended tho the covering for homomorphs.

(1.8) If H is a homomorph we define:

$$H' = \{G \mid S/N \in H \Rightarrow S = N \text{ for all } S \leq G\}$$

(1.10) $G \in H'$ if and only if 1 is an H -covering subgroup of G .

(1.12) H' is a homomorph, s -closed and extensible.

(1.13) Let N and M be H' -groups, $N \trianglelefteq G$, $M \leq G$ then $NM \in H'$.

(1.14) If $G/N_i \in H'$ $i = 1, 2$ we have $G/N_1 \cap N_2 \in H'$, and later we see that H' is a saturated class.

(1.16) If H is s -closed, H' is the class of all π -groups where.

$\pi = \{p \mid p \text{ is a prime number such that } C_p \in H'\}$ (it is clear that $C_p \in H$ or $C_p \in H'$).

2. Formations

(2.1) We recall that a formation is a class of groups F such that: F-1) F is a homomorph; F-2) If G/N and G/M are in F , then $G/N \cap M$ is in F .

The F -residual G^F is defined as usual:

$$G^F = \bigcap \{N \trianglelefteq G \mid G/N \in F\}. \text{ Clearly } G/G^F \in F.$$

$$(2.3) (G/N)^F = G^F N/N. \quad (2.4) \text{ If } H \in F, H \leq G \text{ then } H \leq G^F.$$

In (2.6), (2.7) and (2.8) the groups, whose maximal subgroups are in F' , are considered.

3. Saturated formations and p-groups

(3.1) If F is saturated and $|G| = p^a$ then $G \in F$ or $G \in F'$.

As a corollary: each nilpotent group is a direct product of a group in F and a group in F' .

(3.2) The class N of the nilpotent groups is the smallest saturated formation F such that $F' = 1$.

4. Fitting formations

(4.1) We recall first of all what a Fitting class is; a *Fitting class* is a class K of groups such that:

(FC-0) If $G_1 \cong G_2$ and $G_1 \in K$, then $G_2 \in K$.

(FC-1) If $G \in K$ and $N \trianglelefteq G$, then $N \in K$.

(FC-2) If $G_i \in K$ and $G_i \trianglelefteq G$, ($i = 1, 2$) then $G_1 G_2 \in K$.

(4.2) The K -radical is defined as usual.

$$G_K = \langle H \trianglelefteq G \mid H \in K \rangle.$$

(4.3) A *Fitting formation* is a class of groups which is a formation and a Fitting class.

(4.6) If F is a Fitting formation and $G = G_1 \times \dots \times G_n$, then $G_F = G_{1F} \times \dots \times G_{nF}$, and $G_{F'} = G_{1F'} \times \dots \times G_{nF'}$.

(4.7) If F is a Fitting formation and S a subnormal subgroup of G such that $S_F \neq 1$, then $G_F \neq 1$.

(4.8) If F is a Fitting Formation and $M, N \trianglelefteq G$, we have: $M^F \leq G^F$ and $(MN)^F = M^F N^F$.

The second chapter is a short one. It has only one section:

1. Properties which are always true with respect to a formation

Let us define the following subgroups:

$$G^{F/F} = \bigcap \{M \trianglelefteq G^F \mid G^F/M \in F\}$$

$$G^{F'/F'} = \bigcap \{M \trianglelefteq G^{F'} \mid G^{F'}/M \in F'\}$$

we can prove easily that $G^{F'/F'} = G^{F'}$.

(1.3) For every saturated formation F and every group G , we have

$$[G^{F'}, G^{F'/F'}] = G^{F'/F}$$

Let us note that if F is not saturated (1.3) is not longer true and if F is extensible the roles of F and F' are equivalent.

The third chapter is divided in four sections:

1. Separation with respect to a formation

(1.1) A group G is called F -separated if it possesses an invariant series:

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

such that $G_{i+1}/G_i \in F$ or $G_{i+1}/G_i \in F'$.

These groups form a class which is a homomorph, direct products closed and is it s-closed if and only if F is also s-closed.

For each group G we define the following descending F -series.

$$G \supseteq G^F \supseteq G^{FF'} \supseteq G^{FF'F} \supseteq \dots \tag{I}$$

$$G \supseteq G^{F'} \supseteq G^{F'F} \supseteq G^{F'FF'} \supseteq \dots \tag{II}$$

where $G^{FF'F} = (G^{FF'})^F$, etc.

If F is normal subgroups closed, a group G is F -separated if and only if the series (I) and (II) finish at 1; and, also, that the class of the F -separated groups is an extensible and saturated Fitting formation.

If F is a Fitting formation we can define the following ascending F -series of a group G :

$$1 \leq G_F \leq G_{FF'} \leq G_{FF'F} \leq \dots \tag{III}$$

$$1 \leq G_{F'} \leq G_{F'F} \leq G_{F'FF'} \leq \dots \tag{IV}$$

where $G_{FF'}/G_F = (G/G_F)^{F'}$; $G_{F'F'}/G_{F'} = (G/G_{F'})^F$, etc.; and G is F -separated if and only if (III) and (IV) finish at G .

If G is F -separated we call F -length of G ($l_F(G)$) the number of F -factors in (IV) and F -height of G ($h_F(G)$) the number of F -factors in (II). These two numbers coincide. The class of all F -separated groups whose F -length is bounded by a fixed k is a Fitting formation.

3. F -constraint

Let F be a saturated Fitting formation, we shall say that G is an F -constrained group if $C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F$ where $\bar{G} = G/G_{F'}$.

For a finite group G take $L(G)$ the biggest semisimple normal subgroup of G (in the sense of Gorenstein and Walter). The following are equivalent:

- 1) G is F -constrained.
- 2) $L(\bar{G}) \in F$ where $\bar{G} = G/G_{F'}$.
- 3) $L(C_{\bar{G}}(\bar{G}_F)) = 1$.

The class of all F -constrained groups is a Fitting class. Given G F -constrained and $G_{F'} \leq S \leq G$ we have S is F -constrained. Moreover, the class of N -constrained groups is saturated. The F -constraint and the F -separability are related in the following manner:

- (a) If G is F -separated, G is F -constrained.
- (b) If G/H is F -constrained for every H car G , then G is F -separated.

4 Counterexamples

Take $G = C_M(\tau)$ where $M = SL(4, 2^a)$ $a > 1$ and τ the central involution given by $\tau = I_4 + xU_{14}$, $x \neq 0$, then G is 2-constrained and we can prove, using G , that:

- 1) F -constraint does not imply F -separability.
- 2) The class of all F -constrained groups is not s -closed.
- 3) The F -constraint is not equivalent to the F' -constraint.
- 4) The class of all F -constrained groups is not a homomorph.
- 5) If G is F -constrained, $C_G(G_{F'}) \leq G_{F'}$, but the converse is not true.

The fourth chapter is divided in two sections:

In the first one a normal subgroups closed formation F is considered. A group is called F -soluble if it is F -separated with soluble F -factors, after obtaining certain formal properties of these groups the main result is stated:

(a) If G is F -soluble and F is saturated, G possesses a unique class of F -covering subgroups.

The second section has as target the following result:

(b) If G is F -soluble and F is a saturated Fitting formation, G possesses F -injectors and all these are conjugate.

Introducción

La clase N de los grupos nilpotentes y la π de los π -grupos gozan de las propiedades formales que definen una formación de Fitting saturada. Los grupos resolubles pueden considerarse com aquellos que poseen una serie invariante cuyos factores son nilpotentes; por otro lado un grupo π -separable es aquel que admite una serie invariante cuyos factores son π -grupos o π' -grupos. Asociando a una formación de Fitting saturada F , una clase F' definida convenientemente, se puede sintetizar ciertos aspectos de la teoría de los grupos finitos resolubles y la de los π -separables, ya que al introducir el concepto de grupo F -separable, resulta: si $F = N$, F -separable equivale a resoluble; y si $F = \pi$, equivale a π -separable.

Entre las propiedades que verifican los grupos resolubles G , está la de que el subgrupo de Fitting $F(G)$ contiene a su propio centralizador (grupos N -constrictos); esta propiedad tiene otra análoga en los grupos π -separables, conocida como la propiedad de la π -constricción, que se escribe $C_{\bar{G}}(O_{\pi}(\bar{G})) \leq O_{\pi}(\bar{G})$, en donde $\bar{G} = G/O_{\pi'}(G)$. El significado de $O_{\pi'}(G)$ es el del π' -subgrupo normal máximo de G y análogo significado para $O_{\pi}(G)$. Los grupos N -constrictos y π -constrictos han sido estudiados en [17] y [10] y [20] respectivamente.

Aquí, y utilizando las propiedades formales de formación de Fitting saturada, se demuestra que todo grupo finito F -separable verifica:

$$C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F$$

en donde $\bar{G} = G/G_{F'}$. El significado de G_F y $G_{F'}$ es el de radical respecto a las clases F y F' respectivamente. Se estudian las propiedades hereditarias de la clase de los grupos verificando dicha propiedad, que llamaremos F -constricción.

Se ha dividido el trabajo en cuatro capítulos; el primero es de carácter general e introduce los conceptos básicos de homomorfo, formación, saturación, clase de Fitting, bien conocidos en la literatura de grupos finitos, y se define y estudia la clase F' que antes se mencionaba; en el capítulo segundo se estudian algunas relacionadas con el par de clases F y F' , no siendo necesario imponer a F todas las propiedades de formación de Fitting, pero siendo esencial la saturación.

El capítulo tercero es la parte principal de esta memoria y estudia los conceptos de F -separabilidad y F -constricción mencionados antes.

Por último, el capítulo cuarto es de carácter algo distinto pues se enfrenta a un caso particular de existencia y conjugación de envolturas e inyectores en cierto tipo de grupos finitos. Estas cuestiones son clásicas ya en grupos resolubles y en parte en los π resolubles, siendo necesario para nuestros resultados imponer cierta condición adicional sobre resolubilidad a los grupos F -separables.

Las fuentes principales de este trabajo han sido, el capítulo de grupos resolubles de [13] (Kapitel VI), el artículo [10] y la memoria [20] a cuyo autor, Profesor Torres, agradecemos vivamente sus indicaciones.

Las proposiciones, teoremas y definiciones se numeran dentro de cada capítulo, de la forma (A, B) donde A corresponde a la numeración del párrafo y B a la colocación dentro del mismo. Cuando nos refiramos a una numeración de un capítulo anterior emplearemos notación del tipo (C, A, B) donde C es la numeración romana del capítulo en cuestión, y A y B como antes.

CAPÍTULO I

§ 1. HOMOMORFOS

(1.1) Definición

Una clase H de grupos se dice un *homomorfo* si es una clase cerrada para imágenes homomorfas, es decir:

$$\text{si } G \in H \Rightarrow f(G) \in H$$

para todo homomorfismo $f: G \rightarrow H$. En particular, si $G \in H$ entonces $G/N \in H$, para todo $N \trianglelefteq G$, y $F \in H$ para todo grupo F isomorfo a G . Se deduce de lo anterior que si H es no vacía $1 \in H$.

En lo que sigue, las clases de grupos estudiadas serán de grupos finitos. Además dichas clases serán no vacías.

Nota. — Si $N \trianglelefteq G$ y $G/N \in H$, entonces $G/M \in H$, para todo $M \trianglelefteq G$ conteniendo a N , pues G/M es isomorfo a $(G/N)/(M/N)$.

(1.2) Definición

Una clase L de grupos se dice:

- 1) *s-cerrada*, si la propiedad de pertenecer a L es hereditaria para subgrupos.
- 2) *saturada*, si para todo grupo G tal que $G/\Phi(G) \in L$ es también $G \in L$ ($\Phi(G)$ es el subgrupo de Frattini de G).
- 3) *extensible*, si cuando $G/N \in L$ y $N \in L$ ($N \trianglelefteq G$) se tiene $G \in L$.

Notación: Dada una clase L de grupos, llamaremos L -grupo a todo grupo de la clase L .

(1.3) Proposición

Sea H un homomorfo. Entonces, son equivalentes:

- 1) H es saturado.
- 2) Si $G/N \in H$, entonces existe un H -grupo M , subgrupo de G , verificando $G = NM$.

Demostración: 1) \Rightarrow 2):

Consideremos el conjunto.

$$L = \{U \mid U \leq G, G = NU\}$$

Puesto que $G \in L$, L es no vacío. Sea M un elemento minimal de L . Probaremos que M es un H -grupo. Si fuese $M \cap N \not\leq \Phi(M)$, existiría un subgrupo D maximal en M , con $M \cap N \not\leq D$. Por tanto $M = (M \cap N) \cdot D$. Entonces:

$$G = NM = N(M \cap N)D = ND,$$

contra la minimalidad de M . Por tanto, es $M \cap N \leq \Phi(M)$. Puesto que $G = NM$ y

$$G/N \cong M/M \cap N \in H$$

se sigue, en virtud de la nota a (1.1), que $M/\Phi(M) \in H$. Puesto que H es saturado, es $M \in H$. Luego 1) \Rightarrow 2).

Notemos que esta demostración es la dada en ([13] 3.9, Satz, pp. 271).

2) \Rightarrow 1):

Sea $G/\Phi(G) \in H$; por 2), existe un H -grupo M , subgrupo de G , verificando:

$$G = \Phi(G)M = M$$

Luego $G \in H$. Por tanto 2) \Rightarrow 1).

(1.4) Definición

Sea H un homomorfo. Una H -envoltura T de G , es un H -subgrupo de G , con la siguiente propiedad:

De $T \leq U \leq G$ y $U/K \in H$, se sigue que $U = KT$.

(1.5) Lema

a) Si $T \leq U \leq G$, y T es H -envoltura de G , entonces T es H -envoltura de U .

Si $N \leq G$ y T es H -envoltura de G , entonces TN/N es H -envoltura de G/N .

c) Si \bar{T}/N es H -envoltura de G/N , y T lo es de \bar{T} , entonces T es H -envoltura de G .

Demostración: a) Es trivial.

b) $T \cap N \leq T$, y $TN/N \cong T/T \cap N$. Luego $TN/N \in H$.

Sea $TN/N \leq U/N \leq G/N$ con

$$(U/N)/(K/N) \cong U/K \in H$$

Por ser T H -envoltura de G , es $U = KT$, por tanto

$$U/N = (K/N)(TN/N)$$

Luego T/N es H -envoltura de G/N .

c) Por ser T H -envoltura de \bar{T} , es $T \in H$. De $\bar{T}/N \in H$ se sigue $\bar{T} = TN$. Sea $T \leq U \leq G$, entonces se tiene:

$$\bar{T}/N = TN/N \leq UN/N \leq G/N.$$

Sea $U/K \in H$. Entonces:

$$(UN/N)/(KN/N) \cong UN/KN \cong U/U \cap KN = U/K(U \cap N) \in H$$

por tanto:

$$(\bar{T}/N)(KN/N) = UN/N$$

y como es $\bar{T} = TN$, es $UN = \bar{T}KN = TKN$. Se sigue que

$$U = U \cap UN = U \cap TKN = TK(U \cap N).$$

Por ser $T(U \cap N) \leq U \cap \bar{T}$, es $U = (U \cap \bar{T})K$. Por a), T es H -envoltura de $U \cap T$, y ya que:

$$(U \cap \bar{T})/(\bar{T} \cap K) \cong (\bar{T} \cap U)K/K = U/K \in H$$

es $(\bar{T} \cap U) = (\bar{T} \cap K)T$. De aquí se sigue

$$U = (\bar{T} \cap K)TK = TK.$$

Nótese que (1.5) coincide esencialmente con ([13] 7.9. Hilfssatz, pág. 699).

(1.6) **Definición**

Dado un homomorfo H , el conjunto:

$$\{G \mid G/N \in H \Rightarrow G = N\}$$

es no vacío, pues 1 es del conjunto. Llamaremos H^* a tal conjunto, es decir, al conjunto de aquellos grupos G que no poseen imágenes homomorfas ($\neq 1$) en H .

(1.7) **Proposición**

Dado un homomorfo H , la clase H^* dada por (1.6) es también un homomorfo.

Demostración: Sea $G \in H^*$ y $N \trianglelefteq G$; supongamos existe $H \trianglelefteq G$ tal que $(G/N)/(H/N) \in H$. En tal caso $G/H \in H$, por tanto $G = H$. Luego $G/N \in H^*$. //

(1.8) **Definición**

Asociada a un homomorfo H , construimos la clase H' , dada por

$$H' = \{G \mid S \in H^* \forall S \trianglelefteq G\}$$

H' es no vacía pues $1 \in H'$.

Consecuencias inmediatas de la definición son:

- 1.ª $H' \subseteq H^*$.
- 2.ª Si H_1 y H_2 son homomorfos tales que $H_1 \subseteq H_2$, se tiene $H_2' \subseteq H_1'$.
- 3.ª $H \cap H^* = 1$.
- 4.ª H' es s-cerrada.

(1.9) **Lema**

H' es un homomorfo.

Demostración: Sea $G \in H'$ y $H \trianglelefteq G$. Sea S/H un subgrupo de G/H en virtud de la consecuencia 4.ª a (1.8) es $S \in H'$, de ahí que $S \in H^*$ por la consecuencia 1.ª a (1.8), de donde se sigue, aplicando (1.7) que $S/H \in H^*$ y por tanto que $G/H \in H'$. //

Si H es un homomorfo, $1 \in H$ (por ser H no vacío) por tanto dado un grupo G , el conjunto:

$$\{M \trianglelefteq G \mid G/M \in H\}$$

es no vacío ya que G es de dicho conjunto. Esto justifica la siguiente:

(1.10) **Definición**

Dado un homomorfo H , llamaremos G^H al subgrupo:

$$\bigcap \{M \leq G \mid G/M \in H\}$$

De la definición se sigue que G^H es un subgrupo característico de G y que si $G \in H$ es $G^H = 1$.

Observación 1.ª: Notar que si H es un homomorfo y $G^H = 1$, no se obtiene necesariamente que $G \in H$; basta considerar H la clase de los grupos cíclicos y $G = C_n \times C_n$, pues aquí es $G^H = 1$ y sin embargo G no es cíclico.

En el párrafo siguiente estudiaremos homomorfos con la propiedad de ser G/G^H un H -grupo.

Notas: 1.ª Todo grupo simple está en H o en H^* . 2.ª Todo grupo de orden primo p , está en H o en H' , pues o bien $C_p \in H$ o bien $C_p \notin H$. Si $C_p \notin H$ es entonces $C_p^H = C_p$, pues $C_p^H \neq 1$, se tiene por consiguiente que $C_p \in H'$.

Observación: Con la notación suministrada por (1.10) se tiene:

$$H^* = \{G \mid G^H = G\}$$

$$H' = \{G \mid S^H = S \ \forall S \leq G\}$$

Notemos que (1.6), (1.7), (1.8), (1.9) y (1.10) son propiedades y definiciones dadas en ([20]), págs. 439-440). La inclusión de algunas de sus demostraciones tiene como fin conseguir una exposición lo más autocontenida posible de los conceptos que son fundamentales en el desarrollo de estos trabajos.

(1.11) **Proposición**

Un grupo G es H' -grupo si y sólo si 1 es H -envoltura de G .

Demostración: \Rightarrow) Sea $G \in H'$ y sea H un subgrupo de G . Por la consecuencia 4.ª de (1.8), $H \in H'$. En virtud de (1.9) $G/N \in H'$ para cada subgrupo normal N de G . Se tiene por tanto:

a) $1 \in H$.

b) Sea $1 \leq H \leq G$ y $H/K \in H$:

Como $H \in H'$ es $H/K \in H'$, se sigue que $H/K \in H \cap H'$ y de ahí que $H/K = 1$. Luego $H = K = 1$. Por tanto 1 es H -envoltura de G .

Recíprocamente, de la definición de H -envoltura, se deduce que si 1 es H -envoltura de G , también lo es de cualquier subgrupo S de G . Probaremos que $S = S^H$ para cada subgrupo S de G . En efecto:

Sea $K \leq S$ tal que $S/K \in H$. Puesto que 1 es H -envoltura de S , es $S = K \cdot 1 = K$. Se sigue de la observación anterior que $G \in H'//$.

Corolario.

Si T es una H -envoltura normal de G , entonces $G/T \in H'$.

Demostración: Por (1.5 c)) $1 = T/T$ es H -envoltura de G/T y aplicando (1.11) se obtiene la tesis.

(1.12) **Teorema**

H' es un homomorfo s -cerrado y extensible.

Demostración: H' es un homomorfo s -cerrado en virtud de (1.9) y de la consecuencia 4.ª de (1.8).

Veamos que H' es extensible:

Sean G/N y N H' -grupos. Entonces $1 = N/N$ es H -envoltura de G/N y puesto que 1 es H -envoltura de N (en virtud de (1.11)), se deduce por aplicación de (1.5 c)) que 1 es H -envoltura de G ; aplicando nuevamente (1.11) es G un H' -grupo. //

(1.13) **Proposición**

Sea N un H' -subgrupo normal de G y H un H' -subgrupo de G . Entonces NH es un H' -subgrupo de G .

Demostración:

$$NH/N \cong H/H \cap N$$

Puesto que $H \in H'$ y $H \cap N \trianglelefteq H$, $H/H \cap N \in H'$. En consecuencia $NH/N \in H'$. La tesis se sigue ahora como corolario de (1.12). //

(1.14) **Proposición**

La clase H verifica la siguiente propiedad:

Si G/N_1 y G/N_2 son H' -grupos, entonces $G/N_1 \cap N_2$ es también un H' -grupo.

Demostración: Por ser:

$$G/(N_1 \cap N_2)/N_1/(N_1 \cap N_2) \cong G/N_1$$

es $G/(N_1 \cap N_2)/N_1/(N_1 \cap N_2)$ de H' . Por otra parte:

$$N_1/(N_1 \cap N_2) \cong N_1 N_2/N_2 \trianglelefteq G/N_2;$$

ya que H' es s-cerrada, $N_1 N_2/N_2 \in H'$, por tanto $N_1/(N_1 \cap N_2) \in H'$.

En virtud de (1.12):

$$G/(N_1 \cap N_2) \in H' \quad //$$

(1.15) **Proposición**

Si el homomorfo H es saturado, son equivalentes:

- (i) G es un H' -grupo.
- (ii) G no posee H -subgrupos distintos de 1 .

Demostración: Trivialmente (i) \Rightarrow (ii).

Recíprocamente, supongamos que para un subgrupo H de G sea $H^H \neq H$. En tal caso existe un subgrupo $N \trianglelefteq H$ tal que $H/N \in H$, de ahí por aplicación de (1.3) se sigue que existe un H -subgrupo M de H verificando $H = NM$ y ya que $N \neq H$, es $M \neq 1$ lo cual es una contradicción a (ii). Luego $H^H = H$. //

(1.16) **Teorema**

Si el homomorfo H es s-cerrado, entonces la clase H' coincide con la clase de los π -grupos, siendo π el conjunto de primos dado por:

$$\pi = \{p \mid C_p \in H'\}.$$

Demostración: Sea G un π -grupo y S un subgrupo de G . Supongamos que $S^H \neq S$, entonces existe $S^* \trianglelefteq S$ tal que $S/S^* \in H$ y $|S/S^*| \neq 1$. Puesto que H es por hipótesis s-cerrada, existe un p -subgrupo de Sylow de S/S^* perteneciendo a H ; utilizando de nuevo el carácter s-cerrado de H se obtiene que $C_p \in H$, contradicción al hecho de ser $C_p \in H'$ y que parte de haber supuesto $S^H \neq S$. Luego $G \in H'$.

Recíprocamente, si $G \in H'$ y $p \mid |G|$, entonces $C_p \leq G$ y por la consecuencia 4.^a) a (1.8), $C_p \in H'$. Luego $p \in \pi$ y G es un π -grupo. //

Ejemplos

Las siguientes clases de grupos son ejemplos de homomorfos: 1.^a) Productos directos de grupos simples; 2.^a) los grupos cíclicos; 3.^a) grupos abelianos; 4.^a) grupos nilpotentes; 5.^a) grupos resolubles; 6.^a) los π -grupos, π un conjunto de números primos; etc.

Las clases 2.^a), 3.^a), 4.^a), 5.^a) y 6.^a) son s-cerradas. Las clases 4.^a), 5.^a) y 6.^a) son saturadas. Las 5.^a) y 6.^a) son extensibles.

Obtención de la clase H' en las clases 4.^a) y 6.^a):

a) Designemos mediante N a la clase de los grupos finitos nilpotentes. Entonces:

$$N' = \{ G \mid H^N = H \forall H \leq G \}$$

Sea $G \in N'$ y P un p -subgrupo de Sylow de G . Por ser P nilpotente es $P^N = K_\infty(P) = 1$; por otra parte es $P^N = P$. Luego $P = 1$. Se sigue que $G = 1$. Por tanto $N' = 1$.

b) Sea π un conjunto de números primos. Designemos mediante π a la clase de los π -grupos. Para estar de acuerdo con la notación clásica llamaremos $O^\pi(G)$ al subgrupo G^π .

$$\pi^* = \{ G \mid O^\pi(G) = G \}$$

$$\pi' = \{ G \mid O^\pi(H) = H \forall H \leq G \}$$

y π' coincide precisamente con la clase de los π' -grupos siendo π' el complementario de π en el conjunto de los números primos.

§ 2. FORMACIONES

(2.1) Definición

Formación F es una clase de grupos verificando:

F.1) F es un homomorfo.

F.2) Si $G/N_i \in F$ ($i = 1, 2$), entonces $G/N_1 \cap N_2 \in F$.

Notas: En una formación F se cumple:

1) F.2)' Si $G_i \in F$ ($i = 1, 2$), entonces $G = G_1 \times G_2 \in F$, pues

$$G/G_1 \cong G_2 \text{ y } G/G_2 \cong G_1$$

son F -grupos y en virtud de F.2)

$$G/(G_1 \cap G_2) \cong G \in F$$

2) Si la clase F es s-cerrada, el sistema [F.1), F.2)] es equivalente al [F.1), F.2)']. En efecto:

Por la nota 1) [F.1), F.2)] \Rightarrow [F.1), F.2)'].

Recíprocamente, si $G/N_i \in F$ ($i = 1, 2$), por ([13] 9.6 Hilfssatz, pág. 49), $G/N_1 \cap N_2$ es isomorfo a un subgrupo de $G/N_1 \times G/N_2$, que es por F.2)' un F -grupo. Luego:

$$G/N_1 \cap N_2 \in F$$

Ejemplos.

Las siguientes clases de grupos son formaciones: abelianos; nilpotentes; super-resolubles; p -nilpotentes; π -grupos, π un conjunto de primos; la clase F' .

Sin embargo, la clase de los grupos simples no es una formación, pues evidentemente no cumple F.2), en cambio dicha clase constituye un ejemplo trivial de homomorfo.

Notemos que al ser F un homomorfo, es trasladable aquí todo lo expuesto en el pá-

rrafo anterior. Sin embargo, de la validez de F.2) se obtienen las siguientes propiedades de G^F :

Propiedades. — 1.^a $G/G^F \in F$ para todo grupo G . En consecuencia G^F es ahora el menor subgrupo normal de G que da grupo factor en F .

2.^a $G/M \in F$ si y sólo si $G^F \leq M$.

3.^a $G^F = 1$ si y sólo si $G \in F$.

Es de notar que la validez de alguna de las propiedades anteriores es condición necesaria y suficiente para que un homomorfo sea formación.

(2.2) **Proposición**

En cualquier formación F se verifica $G^F \cdot G^{F'} = G$.

Demostración: $G^F \cdot G^{F'} \leq G$; en virtud de la propiedad 2.^a, ya que $G^F \leq G^F \cdot G^{F'}$ y $G^{F'} \leq G^F \cdot G^{F'}$, es

$$G/G^F \cdot G^{F'} \in F \cap F' = 1$$

Luego $G = G^F \cdot G^{F'}$.//

(2.4) **Proposición**

Sea $N \leq G$. Entonces es $(G/N)^F = G^F N/N$, para cada formación F .

Demostración:

$$G/N/G^F N/N \cong G/G^F N$$

es un F -grupo ya que $G^F \leq G^F N$. Por tanto $(G/N)^F \leq G^F N/N$. Por otra parte si es $(G/N)^F = K/N$, es $K \leq G$ y $N \leq K$, $G^F \leq K$. Luego $K = G^F N$.//

(2.3) **Proposición**

Sea G un grupo, entonces $G^{F'}$ contiene a todo F -subgrupo de G .

Demostración: Sea F un F -subgrupo de G . El grupo $FG^{F'}/G^{F'}$ es un F' -subgrupo de $G/G^{F'}$, por la consecuencia 4.^a a (1.8). Por otra parte:

$$FG^{F'}/G^{F'} \cong F/F \cap G^{F'} \in F$$

luego $FG^{F'}/G^{F'} \in F \cap F' = 1$. Se sigue que $FG^{F'} = G^{F'}$ y por tanto $F \leq G^{F'}$.//

(2.5) **Proposición**

Toda formación s -cerrada y extensible es saturada.

Demostración: Sea G contraejemplo minimal, es decir minimal en el conjunto de grupos que cumplen:

$$G/\Phi(G) \in F, G \notin F$$

Pueden ocurrir dos casos:

1.^o $|\Phi(G)| = p^a$, p primo, $a > 0$.

2.^o $|\Phi(G)| = p^a \cdot q^b \cdot n$, p y q primos distintos y a y $b > 0$.

Caso 1.^o: Probaremos que todo p -grupo es de F :

En efecto, si $p \mid |\Phi(G)|$, entonces $p \mid |G/\Phi(G)|$ (v. [13] 3.8 Satz, pág. 270) por consiguiente, existe en $G/\Phi(G)$ un elemento x de orden p y por ser F s -cerrada $\langle x \rangle \in F$. Se sigue que todo $C_p \in F$ por ser isomorfo a $\langle x \rangle$, y como todo p -grupo posee una serie normal cuyos factores son de orden p , es decir, cuyos factores están en F , dicho p -grupo está en F , por ser F extensible. Por tanto, $\Phi(G) \in F$ y ya que $G/\Phi(G) \in F$, se sigue que $G \in F$.

Caso 2.º: Sean P y Q los subgrupos de Sylow de $\Phi(G)$, correspondientes a los primos p y q. Por ser $\Phi(G)$ nilpotentes, P y Q son característicos en $\Phi(G)$ y en consecuencia característicos en G. Como es $\Phi(G/P) = \Phi(G)/P$ y $\Phi(G/Q) = \Phi(G)/Q$ (v. [13] 3.4 Hilfsatz, pág. 270) se tiene:

$$(G/P)/(\Phi(G/P)) = (G/P)/(\Phi(G)/P) \cong G/\Phi(G) \in F$$

y

$$(G/Q)/\Phi(G/Q) \cong G/\Phi(G) \in F$$

Como $|G/P| < |G|$ y G es contraejemplo minimal, se sigue que $G/P \in F$. Análogamente es $G/Q \in F$. Por ser F formación:

$$G \cong G/P \cap Q \in F$$

lo cual contradice la existencia de G como contraejemplo.//

Corolario.

F' es una formación saturada.

Demostración: Por (1.12) F' es un homomorfo s-cerrado y extensible, y (1.14) afirma la validez de F.2) para F'. Ahora, de (2.5) se sigue la tesis.//

Nota: La (2.4) nos proporciona un criterio de saturación para formaciones. Sin embargo, hipótesis y tesis no son proposiciones equivalentes, como queda de manifiesto en la formación s-cerrada y saturada de los grupos nilpotentes, que no es extensible.

(2.6) **Lema**

Sea G un grupo de orden no primo, tal que todos sus subgrupos maximales están en F'; entonces se verifica una de las propiedades siguientes:

- (i) $G \in F'$.
- (ii) $G \neq G^F$, $G^F \in F'$ y $G = G^{F'}$.

Demostración: Sea $1 \neq H \leq G$; si $H \neq G$, existe M maximal en G, tal que $H \leq M$, luego $H^F = H$; si $H = G$ caben dos casos:

- (i) $G = G^F$ y entonces $G \in F'$.

(ii) $G \neq G^F$, entonces $G^F \in F'$ (F' es s-cerrada). Además $G = G^{F'}$ pues si $G \neq G^{F'}$ existiría un maximal conteniendo a $G^{F'}$ y $G^{F'}$ sería F'-grupo; como por otra parte $G/G^{F'} \in F'$, se seguiría en virtud de la extensibilidad de F' que $G \in F'$, en tal caso $G^F = G$, absurdo. Luego $G = G^{F'}$.//

(2.7) **Proposición**

Sea F una formación saturada y cerrada para subgrupos característicos y G un grupo cuyos subgrupos maximales están en F'. Entonces, o bien G es simple o bien $G \in F'$.

Demostración: Sea G no simple. Veremos que $G \in F'$. En efecto, por (2.10) $G \in F'$ ó $G \neq G^F \in F'$. Supongamos $G \neq G^F$, entonces existe por (1.3) un F-subgrupo H de G verificando $G = G^F H$. Si fuese $H = 1$ sería $G = G^F$, luego es $H \neq 1$, no está contenido en un maximal, pues H pertenecería a $F \cap F' = 1$. Luego $H = G$. De la hipótesis de no simplicidad de G, se sigue la existencia de un subgrupo N normal propio de G ($1 \neq N \neq G$). Si N no estuviera contenido en todo maximal de G, existiría un M maximal tal que $G = NM$ y tendríamos:

$$G/N = MN/N \in F$$

pues $G \in F$, y

$$G/N = MN/N \cong M/M \cap N \in F'$$

ya que $M \in F'$. Sería en consecuencia $G = N$. Luego todo maximal contiene a N y de ahí que $\Phi(G) \supseteq N \neq 1$. Como $\Phi(G)$ car. G , es $\Phi(G) \in F$; por otra parte $\Phi(G)$ es subgrupo de todo maximal y por ello $\Phi(G) \in F'$, luego $\Phi(G) = 1$, hecho contradictorio que parte de suponer $G \neq G^F$. Luego $G = G^F$ y $G \in F'$.//

(2.8) Proposición

Si todos los subgrupos maximales de G están en F' , y F es saturada, entonces G pertenece a F o a F' .

Demostración: Si G es de orden primo, la tesis se sigue de la nota 2.^a, pág. 6. Sea G de orden no primo. Pueden ocurrir dos casos:

1.^o $G^F = G$ entonces por (2.6) $G \in F'$.

2.^o Si $G^F \neq G$, como $G/G^F \in F$ y F es saturada, existe por (1.3) $H \leq G$, $H \in F$ tal que $G = G^F H$, y puesto que $G^F \neq G$, es $H \neq 1$. Si fuese $H \neq G$, existiría M maximal en G con $H \leq M$ y se seguiría que $H \in F'$ por ser F' s-cerrada, entonces $H \in F \cap F' = 1$. Luego $H = G$ y $G \in F$.//

Corolario.

En las hipótesis de (2.8), la existencia de un F -cociente de G , no trivial, implica $G \in F$.

§ 3. FORMACIONES SATURADAS Y p-GRUPOS

(3.1) Proposición

Si F es saturada, para cada primo p todo p -grupo está en F o en F' .

Demostración: Según la nota 2.^a, pág. 6, todo grupo de orden primo está en F o en F' (siendo F cualquier formación no vacía). Sea P un p -grupo. $P/\Phi(P)$ es elemental abeliano (v. [9] Thereme 1.3, pág. 174), y por tanto producto directo de grupos de orden p . Luego $P/\Phi(P)$ pertenece a F o a F' . Mas siendo ambas saturadas, P pertenece a F o a F' .//

Corolario.

Todo grupo nilpotente, siendo F saturada, es producto directo de un F -grupo y un F' -grupo.

Demostración: Un grupo es nilpotente si y sólo si es producto directo de sus subgrupos de Sylow. La tesis se sigue ahora de (3.1).//

(3.2) Proposición

Si F es saturada, son equivalentes las afirmaciones siguientes:

- 1) $F \supseteq \{p\text{-grupos}\}$ para todo primo p .
- 2) $F \supseteq N$ ($N =$ clase de los grupos finitos nilpotentes).
- 3) $F' = 1$.

Demostración: Probaremos que 1) \Rightarrow 2) \Rightarrow 3) \Rightarrow 1):

1) \Rightarrow 2): Sea $G \in N$, entonces $G = P \times Q \times \dots \times R$ siendo P, Q, \dots, R los p, q, \dots , r -subgrupos de Sylow de G ; por 1) $P, Q, \dots, R \in F$, luego $G \in F$.

2) \Rightarrow 3) $F \supseteq N$ implica, por consecuencia 2.^a a (1.8) que $F' \subseteq N'$, pero $N' = 1$. (v. ejemplo a), pág. 10), luego $F' = 1$.

3) \Rightarrow 1) Por (3.1), todo p -grupo P pertenece a F o a F' . Si $P \neq 1$, $P \in F$.//

Notemos que (3.2) caracteriza a la clase N como la «menor» formación saturada F tal que $F' = 1$. Este resultado es falso si suprimimos la hipótesis de saturación como puede verse al considerar la formación de los grupos finitos abelianos.

(3.3) Definición

Sea F una formación no vacía. Un elemento x de un grupo G , será llamado F -elemento, cuando $\langle x \rangle$ sea un F -grupo. De forma análoga definimos un F' -elemento.

(3.4) Teorema

Sea F una formación saturada. Sea x un elemento cualquiera de un grupo G . Entonces x es producto de un F -elemento por un F' -elemento, que permutan. Además esta descomposición es única.

Demostración: Consideremos $H = \langle x \rangle$. H es isomorfo a un producto directo del tipo:

$$C_{p_1^{a_1}} \times \dots \times C_{p_r^{a_r}}$$

Por (3.1) cada $C_{p_i^{a_i}}$ pertenece a F o a F' . Reordenemos los factores del producto de forma que los s primeros estén en F y los $r-s$ restantes en F' . H es así producto directo de un F -grupo y un F' -grupo, cuyos órdenes son primos entre sí. Por tanto $x = yy' = y'y$. Como y es un elemento de un F -grupo cíclico $\langle y \rangle$, éste es isomorfo a una imagen homomorfa del grupo cíclico en cuestión y por tanto es un F -elemento. Análogamente y' es un F' -elemento.

Veamos que la descomposición es única:

Supongamos otra $x = zz'$ con $y \neq z$. Entonces $yy' = zz'$. Luego $z^{-1}y = z'y'^{-1}$. Se sigue que $\langle z'y'^{-1} \rangle \cong \langle z' \rangle \langle y'^{-1} \rangle$ y por (1.13) $\langle z' \rangle \langle y'^{-1} \rangle \in F'$ (y'^{-1} es un F' -elemento). Luego $\langle z'y'^{-1} \rangle \in F'$ y por tanto $z^{-1}y$ es un F' -elemento. Pero $|\langle z^{-1}y \rangle| \mid |\langle z^{-1} \rangle| \mid |\langle y \rangle|$. Como $z^{-1}y \neq 1$, se sigue que en $\langle z^{-1}y \rangle$ existe un elemento cuyo orden es uno de los primos que dividen bien a $|\langle z^{-1} \rangle|$ o bien a $|\langle y \rangle|$. Tal elemento es un F -elemento por ser, tanto $\langle z^{-1} \rangle$ como $\langle y \rangle$ F -grupos cíclicos. En consecuencia $\langle z^{-1} \rangle$ contendría un F -subgrupo, contra el hecho de ser z^{-1} un F' -elemento. Esta contradicción parte de haber supuesto $z^{-1}y \neq 1$ ($z \neq y$), luego $z = y$ y de ahí $z' = y'$. //

(3.5) Proposición

Todo elemento de G/K es un F -elemento, siendo K el subgrupo engendrado por todos los F' -elementos.

Demostración: Sea $K = \langle y' \in G \mid \langle y' \rangle \in F' \rangle$ y sea $xK \in G/K$; entonces $x = yy'$ con $\langle y \rangle \in F$ y $\langle y' \rangle \in F'$ según (3.4), por tanto $xK = yy'K = yK$ pues $\langle y' \rangle \cong K$, luego $\langle xK \rangle = \langle yK \rangle \in F$. //

Consecuencias: Como en G/K no existen F' -elementos, $G/K \in (F')$. Luego $G^{(F)'} \cong K$. Puesto que $G/G^F \in F$, si F es s -cerrado se sigue $G^{(F)'} \cong G^F$. Si establecemos el epimorfismo $p: G \rightarrow G/G^F$, y es $x \in K$, $x = a_1 \dots a_r$, donde $\langle a_i \rangle \in F' \forall i$, entonces $px = pa_1 \dots pa_r$, de donde $pa_i = 1$, luego $px = 1$. Por tanto $x \in G^F$. En consecuencia es $G^{(F)'} \cong K \cong G^F$.

Nota 1: (3.4) es una generalización de un teorema clásico de grupos finitos.

Nota 2: Si F es la formación de los π -grupos nos encontramos con el resultado clásico: $O_\pi(G) = \langle x \in G \mid x \text{ es } \pi\text{-elemento} \rangle$.

§ 4. FORMACION DE FITTING

(4.1) Definición

Una clase K de grupos finitos se dirá clase de Fitting si cumple:

C.F.O: Si $G_1 \cong G_2$, $G_1 \in K$ si y sólo si $G_2 \in K$.

C.F.1: Si $G \in K$ y $N \trianglelefteq G$, entonces $N \in K$.

C.F.2: Si $G_i \trianglelefteq G$ ($i = 1, 2$), $G_1, G_2 \in K$ si y sólo si $G_1 \in K$.

Ejemplos: Las siguientes clases de grupos son de Fitting:

- 1.ª Producto directo de grupos simples no abelianos; 2.ª, los grupos nilpotentes;
- 3.ª, los grupos resolubles; 4.ª Dada una formación F , la clase F' es de Fitting.

Si K es una clase de Fitting no vacía, $1 \in K$, por tanto para cada G

$$\{M \trianglelefteq G \mid M \in K\} \neq \emptyset$$

ello sugiere la siguiente:

(4.2) Definición

Llamaremos G_K al subgrupo:

$$\langle H \mid H \trianglelefteq G \wedge H \in K \rangle$$

Para cada grupo G , G_K es único. Es por tanto un K -subgrupo característico de G .

Tiene especial interés el estudio de aquellas clases de Fitting que son formaciones.

(4.3) Definición

Llamaremos *formación de Fitting* a una clase de Fitting que es formación.

Son ejemplos de tales formaciones las clases 2.ª, 3.ª y 4.ª, citadas anteriormente.

Es de notar que dada una formación F , F' es una formación de Fitting s -cerrada y extensible. Podemos definir $G_{F'}$, y se tiene:

(4.4) Proposición

$$G_{F'} = \bigcap \{M \trianglelefteq G \mid (G/M)_{F'} = 1\}$$

Demostración: 1.º Sea $L = \{M \trianglelefteq G \mid (G/M)_{F'} = 1\}$. L es no vacío pues $G_{F'} \in L$ ya que F' es extensible.

2.º Ya que $G_{F'} \in L$ es $\bigcap \{M \trianglelefteq G \mid (G/M)_{F'} = 1\} \leq G_{F'}$.

3.º Si $M \in L$ es $G_{F'} \leq M$ pues $G_{F'}$, $M/M \cong G_{F'}/G_{F'}$, $\bigcap M \in F'$ y siendo $(G/M)_{F'} = 1$ debe ser $G_{F'}$, $M/M = 1$. Luego $G_{F'} \leq M$.

(4.5) Proposición

Sea H un F -subgrupo (F' -subgrupo) normal de G y F una formación de Fitting. Sea $\bar{G} = G/H$ tal que $\bar{G}_{F'} = 1$ (resp. $\bar{G}_F = 1$), entonces $G_{F'} = 1$ ($G_F = 1$).

Demostración: Por ser $H \trianglelefteq G$ es $HG_{F'} \trianglelefteq G$ ($HG_F \trianglelefteq G$) y ya que:

$$HG_{F'}/H \cong G_{F'}/H \cap G_{F'} \in F' \text{ (resp. } F\text{)}.$$

es $(HG_{F'}/H)$ un F' -subgrupo (F -subgrupo) normal de G/H .

Como H es un F -subgrupo (F' -subgrupo) y en virtud de C.F.1, se sigue que $G_{F'} = 1$ ($G_{F'} = 1$).//

(4.6) **Proposición**

Sea $G = G_1 \times G_2 \times \dots \times G_n$. Entonces se verifica:

$$G_F = G_{1F} \times G_{2F} \times \dots \times G_{nF} \text{ y } G_{F'} = G_{1F'} \times G_{2F'} \dots \times G_{nF'}$$

donde F es una formación de Fitting.

Demostración: Basta probarlo para F y con $n = 2$:

1.º $G_{1F} \times G_{2F} \trianglelefteq G$ y F -subgrupo por nota 1 a (2.1). Luego, $G_{1F} \times G_{2F} \leq G_F$.

2.º $G_F G_1 / G_1 \trianglelefteq G / G_1 \cong G_2$ y $G_F G_1 / G_1 \cong G_F / G_1 \cap G_F \in F$, por tanto:

$$G_F G_1 / G_1 \leq (G / G_1)_F \cong G_{2F} \cong (G_1 \times G_{2F}) / G_1$$

luego $G_F \leq G_1 \times G_{2F}$. Análogamente $G_F \leq G_{1F} \times G_2$.

En consecuencia:

$$G_F \leq G_{1F} G_2 \cap G_1 G_{2F} = G_{1F} G_{2F} (G_1 \cap G_2) = G_{1F} \cdot G_{2F} \cong G_{1F} \times G_{2F}.$$

Luego $G_{1F} \times G_{2F} = G_F$.//

(4.7) **Proposición**

Si S es un subgrupo subnormal de G y $S_F \neq 1$, entonces $G_F \neq 1$ (F clase de Fitting).

Demostración: $S = S_0 \trianglelefteq S_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq S_{n-1} \trianglelefteq S_n = G$. Como $S_F \text{ car } S_0 \trianglelefteq S_1$ es $S_F \trianglelefteq S_1$ y en consecuencia $S_{1F} \neq 1$. Supongamos por inducción $S_{n-1F} \neq 1$. Entonces $S_{n-1F} \trianglelefteq S_n$, luego $S_{nF} = G_F \neq 1$.

(4.8) **Proposición**

Dada una formación F de Fitting, se tiene:

a) Sea $M \trianglelefteq G$, entonces $M^F \leq G^F$.

b) Sean $M, N \trianglelefteq G$, entonces $(MN)^F = M^F N^F$.

Demostración: a) $M G^F / G^F \trianglelefteq G / G^F \in F$. Luego $M G^F / G^F \in F$. Pero $M G^F / G^F \cong M / M \cap G^F$ y en virtud de la propiedad 2.ª de la página 12, es $M^F \leq M \cap G^F \leq G^F$.

b) En virtud de a) es $M^F N^F \leq (MN)^F$. Por otra parte:

$$MN / M^F N^F = (MN^F / M^F N^F) (M^F N / M^F N^F).$$

y se tiene:

$$MN^F / M^F N^F = M (MN^F) / M^F N^F \cong M / M \cap M^F N^F = M / M^F (M \cap N^F) \in F$$

Luego $MN^F / M^F N^F \in F$. Análogamente $M^F N / M^F N^F$ es un F -grupo. En virtud de C.F.2):

$$MN / M^F N^F \in F.$$

Luego $(MN)^F \leq M^F N^F$. Se tiene por tanto:

$$(MN)^F = M^F N^F \quad //$$

CAPÍTULO II

§ 1. PROPIEDADES UNIVERSALMENTE VALIDAS RESPECTO DE FORMACIONES

Consideraremos en este capítulo ciertas propiedades verificadas por todo grupo finito y que vienen definidas a través de una formación saturada F (o formación de Fitting saturada) y la clase F' de grupos finitos que definimos en el capítulo I.

Al final veremos la forma que toman estas propiedades al considerar las formaciones de los π -grupos y los grupos nilpotentes y también, por medio de un contraejemplo, que la hipótesis de saturación es necesaria para la validez de los resultados.

(1.1) Proposición

Si F es una formación de Fitting saturada, entonces: $C_G(G_F)G_F/G_F$ no contiene F -subgrupos normales propios de G/G_F . Además, si G tiene una serie principal cuyos factores son F -grupos, se tiene $C_G(G_F) \leq G_F$.

Para su demostración, así como la de la proposición siguiente, ver ([18], Proposición 1, pág. 53 y Proposición 2, pág. 55).

Nota. Esta proposición (1.1) constituye una generalización de un resultado clásico (v. [13] 4.2, Satz, pág. 277).

(1.2) Proposición

Con las mismas hipótesis de la proposición anterior, no existe ningún subgrupo normal H de G intermedio entre $[G, G^F]$ y G^F , distinto de G^F y cumpliendo $G^F/H \in F$. En particular, si cada factor principal de G es F -grupo, entonces $[G, G^F] = G^F$.

Observaciones: Dada una formación F , como F' es entre otras cosas formación, tiene sentido por tanto considerar para cada grupo G , el subgrupo $G^{F'}$. A partir de $G^{F'}$ podemos construir los subgrupos:

$$G^{F'/F} = \bigcap \{ M \trianglelefteq G^{F'} \mid G^{F'}/M \in F \}$$

$$G^{F'/F'} = \bigcap \{ M \trianglelefteq G^{F'} \mid G^{F'}/M \in F' \}$$

En virtud de la propiedad 1.^a de la p. 263, $G^{F'}/G^{F'/F} \in F$; y $G^{F'/F'} = G^{F'}$ ya que F' es extensible.

(1.3) Teorema

Sea G un grupo finito, y F una formación saturada. Entonces se verifica:

$$[G^{F'}, G^{F'/F}] = G^{F'/F}$$

Demostración: Trivialmente $[G^F, G^{F'/F}] \leq G^{F'/F}$.

Por otra parte:

$$(G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}]) / (G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \cong G^{F'}/G^{F'/F} \in F$$

Puesto que F es saturada, existe por (I.1.3) un F -subgrupo.

$$H/[G^F, G^{F'/F}] \text{ de } G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}]$$

verificando:

$$G^{F'/[G^{F'} G^{F'/F}]} = (G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}]) (H/[G^{F'}, G^{F'/F}]).$$

Ahora bien, ya que:

$$\begin{aligned} [G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}], H/[G^{F'}, G^{F'/F}]] &= \\ = [G^{F'/F}, H] [G^{F'}, G^{F'/F}]/[G^{F'}, G^{F'/F}] &= 1 \end{aligned}$$

se sigue que

$$H/[G^{F'}, G^{F'/F}] \trianglelefteq G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}].$$

Puesto que:

$$[G^{F'}, G^{F'/F}] \cong [G^{F'/F}, G^{F'/F}] \text{ es } G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}],$$

abeliano, y por tanto:

$$G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}] = (K/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \times (H_1/[G^{F'}, G^{F'/F}])$$

donde

$$K/[G^{F'}, G^{F'/F}] \in F' \text{ y } H_1/[G^{F'}, G^{F'/F}] \in F.$$

Establezcamos la aplicación:

$$p: H_1/[G^{F'}, G^{F'/F}] \times H/[G^{F'}, G^{F'/F}] \rightarrow H_1 H/[G^{F'}, G^{F'/F}]$$

definida mediante:

$$p(h_1 [G^{F'}, G^{F'/F}], h [G^{F'}, G^{F'/F}]) = h_1 h [G^{F'}, G^{F'/F}]$$

Por ser:

$$\begin{aligned} [H_1/[G^{F'}, G^{F'/F}], H/[G^{F'}, G^{F'/F}]] &\leq \\ \leq [G^{F'/F}/[G^{F'}, G^{F'/F}], H/[G^{F'}, G^{F'/F}]] &= 1 \end{aligned}$$

se sigue que p es un homomorfismo. Además p es suprayectiva. En consecuencia $H_1 H/[G^{F'}, G^{F'/F}]$ es imagen homomorfa de un F -grupo, y por tanto es un F -subgrupo normal de $G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}]$, ya que tanto $H/[G^{F'}, G^{F'/F}]$ como $H_1/[G^{F'}, G^{F'/F}]$ son normales en $G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}]$. Designamos al subgrupo producto por $\tilde{H}/[G^{F'}, G^{F'/F}]$. Se tiene por ello:

$$G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}] = (K/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \cdot (\tilde{H}/[G^{F'}, G^{F'/F}]).$$

Como:

$$\begin{aligned} G^{F'}/\tilde{H} &\cong ((K/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \cdot (\tilde{H}/[G^{F'}, G^{F'/F}]))/(\tilde{H}/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \cong \\ &\cong (K/[G^{F'}, G^{F'/F}]) / (K/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \cap (\tilde{H}/[G^{F'}, G^{F'/F}]) \end{aligned}$$

$G^{F'}/\tilde{H}$ es un F' -grupo, de donde $\tilde{H} \cong G^{F'/F} = G^{F'}$. Luego $\tilde{H} = G^{F'}$. Por tanto $G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'/F}] \in F$. Luego en virtud de la propiedad 2.^a de la página 263, es $[G^{F'}, G^{F'/F}] \cong G^{F'/F}$ y por tanto $[G^{F'}, G^{F'/F}] = G^{F'/F}$ y está demostrado el teorema. Si $G^{F'/F} = G^{F'}$, se sigue del teorema que $[G^{F'}, G^{F'}] = G^{F'}$. //

Un corolario inmediato pero que interesa destacar es:

Corolario 1.º

En las mismas condiciones de (1.3), se verifica:

$$[G, G^{F'/F}] = G^{F'/F}$$

pues $G^{F'/F} = [G^{F'}, G^{F'/F}] \leq [G, G^{F'/F}] \leq G^{F'/F}$.

Notas: 1) Si F verifica la propiedad de extensión, pueden cambiarse los papeles de F y F' en el teorema (1.3), pues para esto basta que sea $G^{F'F} = G^F$, lo cual se cumple si F es extensible. Por ejemplo, si F es la formación de los π -grupos.

2) En general, no pueden cambiarse en (1.3) los papeles de F y F' , como lo prueba el ejemplo siguiente:

Sea N la formación de los nilpotentes; se sabe (v. pg. 262) que $N' = 1$, por tanto $G^{N'} = G$ para cada grupo G . Sea G un grupo resoluble no nilpotente, es decir $G^N = K_\infty(G) \neq 1$. Si fuese cierta la propiedad, tendríamos:

$$[K_\infty(G), K_\infty(G)] = K_\infty(G)$$

pero en tal caso $K_\infty(G)$ sería no resoluble.

3) La tesis de (1.3) no es en general cierta si F no es saturada. Lo prueba el siguiente ejemplo:

Designando con A a la formación no saturada de los grupos abelianos, se tiene: $A' = 1$, $G^A = [G, G] = G'$.

Sea G un grupo nilpotente no abeliano, entonces:

$$[G, G^A] = [G, G'] < G'$$

por tanto $[G, G^A] \neq G^A$.

Corolario 2.º

Sea F una formación saturada y G un grupo tal que $G^F = G$. Entonces $[G, G]$ es el subgrupo normal mínimo de G tal que el cociente es un F -grupo abeliano.

Demostración: Por (1.3) y como $G^{F'} = G$, se tiene $G^F = [G^F, G]$ evidentemente $[G^F, G] \leq [G, G]$ de ahí que todo cociente abeliano de G sea F -grupo, luego $[G, G]$ es el mínimo y cumple la tesis.//

Corolario 3.º

Si F es una formación saturada, $G^{F'}/[G^{F'}, G^{F'}]$ es un F -grupo abeliano, para cada grupo G .

Demostración: Es consecuencia del corolario 2.º, pues $G^{F'F'} = G^{F'}$.

Ejemplos: 1.º Sea $F = \pi$ -grupos, $F' = \pi'$ -grupos.

$$G^{F'} = O^{\pi'}(G), G^{F'F'} = O^{\pi'\pi}(G).$$

Según (1.3) se tiene:

$$[O^{\pi'\pi}(G), O^{\pi}(G)] = O^{\pi'\pi}(G)$$

y puesto que la clase de los π -grupos es extensible, vale también $[O^{\pi'\pi}(G), O^{\pi}(G)] = O^{\pi'\pi}(G)$.

2.º Sea $F = N$ = clase de los grupos nilpotentes, $G^{N'} = G$ y $G^{N'N} = G^N = K_\infty(G)$. Según (1.3) se tiene:

$$[G, K_\infty(G)] = K_\infty(G)$$

como se sabía por resultados clásicos.

CAPÍTULO III

§ 1. SEPARACION RESPECTO DE UNA FORMACION

En este párrafo F será una formación F' la formación asociada a F construida en el capítulo I. Eventualmente, impondremos a F ciertas condiciones adicionales como son: cerrada para subgrupos normales, saturada, o s-cerrada.

(1.1) **Definición**

Un grupo G se dirá F -separable, si posee una serie invariante:

$$1 = G_0 \leq G_1 \leq \dots \leq G_{n-1} \leq G_n = G \tag{1.1}$$

cuyos factores G_{i+1}/G_i son F -grupos o F' -grupos.

Nota: Si G es F - o F' -grupo, la serie $1 \trianglelefteq G$, hace que G sea F -separable.

(1.2) **Proposición**

Si G es F -separable y $N \trianglelefteq G$, entonces G/N es F -separable.

Demostración: Los factores G_{i+1}/G_i de la serie:

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

son F -grupos o F' -grupos. Pasando a imágenes homomorfas respecto de N , se tiene la serie invariante:

$$1 = N/N = G_0 N/N \leq G_1 N/N \leq \dots \leq G_{n-1} N/N \leq G_n N/N = G/N$$

cuyos factores verifican:

$$\begin{aligned} (G_{i+1} N/N)/(G_i N/N) &\cong G_{i+1} N/G_i N = G_{i+1} (G_i N)/G_i N \cong \\ &\cong G_{i+1}/G_i \cap G_i N \cong (G_{i+1}/G_i)/((G_{i+1} \cap G_i N)/G_i) \\ &\quad (i = 0, 1, \dots, n-1) \end{aligned}$$

el cual es de F o de F' según lo sea G_{i+1}/G_i .

(1.3) **Proposición**

Si G^1 y G^2 son grupos F -separables, $G = G^1 \times G^2$ es también F -separable.

Demostración: Consideremos las dos series del tipo (1.1):

$$\begin{aligned} 1 = G_0^1 \leq G_1^1 \leq \dots \leq G_{n-1}^1 \leq G_n^1 = G^1 \\ 1 = G_0^2 \leq G_1^2 \leq \dots \leq G_{m-1}^2 \leq G_m^2 = G^2 \end{aligned}$$

Construyamos la serie:

$$\begin{aligned} G = G^1 \times G^2 = G_n^1 \times G_m^2 \geq G_{n-1}^1 \times G_m^2 \geq \dots \geq G_1^1 \times G_m^2 \geq G_0^1 \times G_m^2 \geq \\ \geq G_{m-1}^2 \geq \dots \geq G_1^2 \geq G_0^2 = 1 \end{aligned}$$

Como $H^1 \trianglelefteq G^1$ implica $H^1 \times H^2 \trianglelefteq G^1 \times G^2$, la serie construida es invariante. En cuanto a sus factores se tiene:

$$(G_{i+1}^1 \times G_m^2)/(G_i^1 \times G_m^2) \cong G_{i+1}^1/G_i^1 \times G_m^2/G_m^2 \cong G_{i+1}^1/G_i^1 \text{ para } i = 0, 1, \dots, n-1.$$

Luego todos los factores son de F o de F' por ser G^1 y G^2 F -separables. La serie construida es del tipo (1.1) y por ello $G^1 \times G^2$ es F -separable.//

Nota: Si G es un grupo F -separable, el factor $G_1/G_0 = G_1$ es de F o de F' , en consecuencia, G posee F o F' -subgrupos normales distintos de 1.

F-SERIES DESCENDENTES

Dado un grupo finito G , definimos G^F como se hizo en (I. 1.10) y $G^{FF'} = (G^F)^{F'}$, $G^{FF'F} = (G^{FF'})^F$, etc., obteniéndose la serie:

$$G \geq G^F \geq G^{FF'} \geq G^{FF'F} \geq \dots \tag{I}$$

Análogamente podemos permutar los papeles jugados por F y F' obteniéndose la serie característica:

$$G \geq G^{F'} \geq G^{F'F} \geq G^{F'FF'} \geq \dots \quad (II)$$

De un modo más explícito tenemos:

(1.4) **Definición**

Se llaman F -series descendentes de un grupo G a las (I) y (II) construidas anteriormente.

(1.5) **Proposición**

Si F es cerrada para subgrupos normales, son equivalentes:

- 1) G pose una serie invariante con factores en F o en F' .
- 2) G posee una serie principal con factores en F o en F' .

Demostración: Sea $1 = G_0 \leq G_1 \leq \dots \leq G_{n-1} \leq G_n = G$ una serie verificando 1). Puede refinarse hasta obtener una serie principal. Supongamos introducidos entre G_i y G_{i+1} términos de forma que se tenga:

$$G_i \leq G_{i,1} \leq \dots \leq G_{i,r} \leq G_{i+1} \quad i = 0, 1, \dots, n-1$$

Como:

$$G_{i,r}/G_{i,r-1} \leq G_{i+1}/G_{i,r-1} \cong (G_{i+1}/G_i)/(G_{i,r-1}/G_i),$$

de ser G_{i+1}/G_i F o F' -grupo, se sigue que $G_{i+1}/G_{i,r-1}$ es F o F' -grupo, como imagen homomorfa del anterior. En consecuencia $G_{i,r}/G_{i,r-1}$ es F o F' -grupo (según lo sea G_{i+1}/G_i) pues F y F' son cerradas para subgrupos normales. Luego 1) \Rightarrow 2).

Trivialmente 2) \Rightarrow 1). //

Corolario.

Si F es cerrada para subgrupos normales y G es un grupo F -separable, todo subgrupo normal de G es F -separable.

Demostración: Sea $N \trianglelefteq G$. Podemos refinar la serie: $1 \trianglelefteq N \trianglelefteq G$ para obtener una serie principal de G . Tal serie será equivalente a la obtenida por refinamiento de una del tipo (1.1). Los factores de la serie antes obtenida son de F o de F' . La tesis se sigue de que cualquier término de una serie del tipo (1.1) es F -separable. //

(1.6) **Proposición**

Si F es s -cerrada, entonces la clase de los grupos F -separables es también s -cerrada.

Demostración: Sea G F -separable y $1 = G_0 \leq G_1 \leq \dots \leq G_n = G$ una serie del tipo (1.1). Sea H un subgrupo de G . La serie:

$$1 = H_0 \leq H_1 \leq \dots \leq H_n = H$$

donde $H_i = H \cap G_i$, es una serie invariante de H . El factor H_{i+1}/H_i es isomorfo (v. [19] Theorem 2.5, pg. 38) a un subgrupo de G_{i+1}/G_i . Por ser F (F' lo es siempre) s -cerrada, H es F -separable. //

Nota: En lo sucesivo y salvo mención expresa de lo contrario, supondremos a F cerrada para subgrupos normales.

(1.7) **Teorema**

Un grupo G es F -separable si y sólo si las F -series descendentes (I) y (II) acaban en 1.

Demostración: Sea G F -separable y supongamos que una de ellas termina en un subgrupo $H \neq 1$. Este subgrupo verifica:

$$H^F = H^{F'} = H$$

Por el corolario de (1.5), H es F -separable. Posee por tanto una serie del tipo (1.1):

$$1 = H_0 \leq H_1 \leq \dots \leq H_{n-1} \leq H_n = H$$

Puesto que $H \neq 1$ podemos suponer que en esta serie existe un término distinto de H , que podemos suponer H_{n-1} . Entonces H_n/H_{n-1} es F -grupo o F' -grupo. En el primer caso $H^F \leq H_{n-1} < H_n = H$; en el segundo $H^{F'} \leq H_{n-1} < H_n = H$. Por tanto $H^F < H$ o bien $H^{F'} < H$, contrario a la hipótesis. Luego ambas series terminan en 1.

Recíprocamente, si (I) y (II) terminan en 1, tendremos dos series del tipo (1.1), G será F -separable.

Corolario 1.º

Si G/N y N son F -separables, entonces lo es G .

Demostración: Como G/N es F -separable, posee una serie:

$$N/N = G_0/N \leq G_1/N \leq \dots \leq G_{n-1}/N \leq G_n/N = G/N$$

del tipo (1.1). Por (1.7) la serie:

$$N \geq N^F \geq N^{FF'} \geq \dots \geq 1$$

es del tipo (1.1) pues acaba en 1. Formemos la serie:

$$G = G_n \geq G_{n-1} \geq \dots \geq G_1 \geq G_0 = N \geq N^F \geq N^{FF'} \geq \dots \geq 1$$

Como $N^F, N^{FF'} \dots$ son característicos en el subgrupo normal N la serie construida es invariante en G . Se comprueba que sus factores son de F o de F' .

Corolario 2.º

La clase de los grupos F -separables es una formación de Fitting extensible y saturada.

Demostración: Veamos que verifica C.F.2:

Sea $H_i \trianglelefteq G$ y H_i F -separable ($i = 1, 2$). Entonces:

$$H_1 H_2 / H_1 \cong H_2 / H_1 \cap H_2$$

es F -separable en virtud de (1.2). Luego $H_1 H_2 / H_1$ es F -separable y por el corolario 1.º, $H_1 H_2$ es F -separable.

La clase de los grupos F -separables verifica F.2:

Sean G/N y G/M F -separables, entonces:

$$G/N \cong (G/N \cap M) / (N/N \cap M)$$

es F -separable y

$$N/N \cap M \cong NM/M \trianglelefteq G/M$$

es F -separable por el corolario a (1.5). Del corolario 1.º a (1.7) se sigue que $G/N \cap M$ es F -separable.

La clase en estudio es saturada. En efecto:

Sea $G/\Phi(G)$ F -separable. Probaremos que $\Phi(G)$ es F -separable. $\Phi(G)$ es nilpotente y por tanto producto directo de sus subgrupos de Sylow. Si P es un p -subgrupo de Sylow de $\Phi(G)$, los factores de una serie principal de P son de orden p (v. [19] Theorem

6.3.11, pág. 140); de la nota 2.^a, pág. 260 se sigue que tales factores son F -grupos o F' -grupos, En virtud de (1.5) P es F -separable. De (1.3) se deduce que $\Phi(G)$ es F -separable.

Aplicando de nuevo el corolario 1.^o, G es F -separable.

Luego la clase de los grupos F -separables (F es cerrada para normales) es una formación de Fitting extensible y saturada.//

Observación: (F no es aquí cerrada para subgrupos normales). Si designamos mediante \bar{F} a la clase de los grupos F -separables se tiene que $(\bar{F})' = 1$. En efecto: $\bar{F} \supseteq F$ y $\bar{F} \supseteq F'$ y por la consecuencia 2.^a a (I. 1.8) se tiene $(\bar{F}') \subseteq F'$ y $(\bar{F})' \subseteq (F')'$. Luego $(\bar{F})' \subseteq F' \cap (F')' = 1$.

(1.8) **Lema**

Son equivalentes:

- a) G posee una serie normal con factores en F o en F' .
- b) G posee una serie de composición con factores en F o en F' .

Demostración: Evidentemente b) \Rightarrow a).

Probemos ahora que a) \Rightarrow b):

Sea $1 = G_0 \leq G_1 \leq \dots \leq G_n = G$ una serie normal de G tal que G_{i+1}/G_i pertenece a F o a F' . Introduciendo entre cada dos miembros consecutivos los adecuados subgrupos de G , tendremos una serie de composición de G . Supongamos que entre G_{i+1} y G_i tenemos la situación:

$$G_i \leq G_{i,1} \leq \dots \leq G_{i,r} \leq G_{i+1}$$

entonces $G_{i,k}/G_i \leq G_{i+1}/G_i$, luego aplicando reiteradamente la condición de ser F cerrada para subgrupos normales $G_{i,k}/G_i$ es de F o de F' . Por tanto:

$$G_{i,k}/G_{i,k-1} \cong (G_{i,k}/G_i)/(G_{i,k-1}/G_i)$$

es de F o de F' como imagen homomorfa de un F -grupo o de un F' -grupo.//

Corolario.

Si G posee una serie normal con factores de F o de F' , y N es un subgrupo normal de G , entonces N y G/N verifican la misma propiedad.

Demostración: Refinando la serie $1 \leq N \leq G$, podemos obtener una serie de composición de G , cuyos factores, por (1.8), son F' -grupos ó F -grupos. Tomando el trozo $1 \leq \dots \leq N$, se obtendrá la tesis para N .

Si $1 = G_0 \leq G_1 \leq \dots \leq G_n = G$ es una serie normal de G con factores en F o en F' , entonces:

$$1 = N/N = G_0 N/N \leq G_1 N/N \leq \dots \leq G_{n-1} N/N \leq G_n N/N = G/N$$

es una serie normal de G/N . Sus factores verifican:

$$\begin{aligned} (G_{i+1} N/N)/(G_i N/N) &\cong G_{i+1} N/G_i N = G_{i+1} (G_i N)/G_i N \cong \\ &\cong G_{i+1}/(G_{i+1} \cap G_i N) \cong (G_{i+1}/G_i)/((G_{i+1} \cap G_i N)/G_i) \\ &\quad (i = 0, 1, \dots, n-1) \end{aligned}$$

Luego $(G_{i+1} N/N)/G_i N/N$ es de F o de F' , pues es una imagen homomorfa de G_{i+1}/G_i , el cual es por hipótesis F -grupo o F' -grupo.

(1.9) **Teorema**

Son equivalentes las dos afirmaciones siguientes:

- a) G posee una serie normal con factores de F o de F' .
- b) G es F -separable.

Demostración: Evidentemente b) \Rightarrow a).

a) \Rightarrow b). Lo probaremos por contraejemplo minimal:

Si G es simple, la tesis es evidente. En otro caso, G posee un subgrupo N normal propio. Como $|N| < |G|$ y $|G/N| < |G|$, y en virtud del corolario anterior, G/N y N son F -separables, se sigue por el corolario 1.º de (1.7) que G es F -separable. Luego G no es contraejemplo.//

Corolario.

Son equivalentes las siete afirmaciones siguientes:

- 1) G admite una serie invariante con factores en F o en F' .
- 2) G admite una serie principal con factores en F o en F' .
- 3) G admite una serie normal con factores en F o en F' .
- 4) G admite una serie de composición con factores en F o en F' .
- 5) G admite una serie característica con factores en F o en F' .
- 6) G admite una serie característica maximal con factores en F o en F' .
- 7) Todo subgrupo normal minimal de cada imagen homomorfa de G es F -grupo o F' -grupo.

Demostración: 1) \Leftrightarrow 2) es la proposición (1.5).

1) \Leftrightarrow 3) por (1.9).

3) \Leftrightarrow 4) por (1.8).

1) \Leftrightarrow 5) por (1.7).

5) \Leftrightarrow 6) es análoga a 1) \Leftrightarrow 2) y 3) \Leftrightarrow 4).

Probaremos que 7), es equivalente a G F -separable:

Si G es F -separable, también lo es cualquier imagen homomorfa suya. Por tanto para probar que G F -separable implica 7) basta demostrar que todo normal minimal N de G , F -separable, es F -grupo o F' -grupo:

Sea $N \trianglelefteq G$ minimal. Por el corolario de (1.5) N es F -separable. En virtud de (1.7):

$$N \geq N^F \geq N^{F'} \geq \dots \geq 1 \text{ (acaba en 1)}$$

Como $N^{F'}$ car. $N \trianglelefteq G$, entonces $N^{F'} \trianglelefteq G$ y en consecuencia $N^{F'} = N$ o bien $N^{F'} = 1$. Si $N^{F'} = N$, entonces $N^{F'^F} = N^F$ el cual es distinto de N por ser F -separable, ya que en otro caso la serie construida no terminaría en 1. Como N^F car. $N \trianglelefteq G$, se sigue $N^F = 1$, luego $N \in F$. Si $N^{F'} = 1$, entonces $N \in F'$.

Recíprocamente, sea válida 7); veamos que G es F -separable y para ello procederemos por inducción sobre $|G|$.

Si G es simple, G es F -separable, de acuerdo con 7); si G no es simple, existe N normal minimal de G y todo normal minimal de G/N es F -grupo o F' -grupo, luego G/N es F -separable por hipótesis inductiva; como $N \in F$ o $N \in F'$, G es F -separable en virtud del corolario 1.º a (1.7).//

§ 2. SEPARACION RESPECTO A UNA FORMACION DE FITTING

Estudiamos ahora la clase de los grupos F -separables siendo F una formación de Fitting.

Podemos considerar, con las nuevas hipótesis, dos tipos más de series a cuya construcción procedemos.

F -SERIES ASCENDENTES

Dado un grupo finito G , definimos G_F según se hizo en (I. 4.2) G_{FF} es la antiimagen de $(G/G_F)_F$ en el homomorfismo canónico de $G \rightarrow G/G_F$. Es decir, $G_{FF}/G_F = (G/G_F)_F$. El subgrupo característico $G_{FF, F}$ se obtendrá tomando la imagen inversa de $(G/G_{FF})_F$ en el homomorfismo canónico de $G \rightarrow G/G_{FF}$. De forma análoga construiremos $G_{FF, FF}$, etc., obteniéndose la serie característica:

$$1 \leq G_F \leq G_{FF} \leq G_{FF, F} \leq \dots \tag{III}$$

Intercambiando los papeles de F y F' , se obtendrá una nueva serie característica:

$$1 \leq G_{F'} \leq G_{F', F'} \leq G_{F', F', F'} \leq \dots \tag{IV}$$

Se tiene la siguiente:

(2.1) **Definición**

Se llama F -series ascendentes de un grupo G a las (III) y (IV) antes construidas.

(2.2) **Teorema**

Un grupo G es F -separable si y sólo si (III) y (IV) terminan en G .

Para su demostración daremos el siguiente:

(2.3) **Lema**

Si $H = G_{F, F', FF', \dots, F, F} = G_{F, F', FF', \dots, F', FF', F} = G_{FF', FF', \dots, F', FF', F}$ entonces $\bar{G}_F = \bar{G}_{F'} = 1$, siendo $\bar{G} = G/H$.

Demostración: En las condiciones que se tienen para H , no existe M tal que

$$H < M \leq G$$

con M/H en F o en F' , por tanto G/H no posee F -subgrupos normales ni F' -subgrupos normales.

Demostración de (2.2): Supongamos, por ejemplo, que (III) termina en un subgrupo H distinto de G (supuesto F -separable). Por (1.2) G/H es F -separable. En virtud de (2.2) haciendo $\bar{G} = G/H$, se sabe que $\bar{G}_F = \bar{G}_{F'} = 1$ lo cual contradice la nota a la proposición (1.3) y parte de suponer $H \neq G$. Luego $H = G$.

El recíproco es evidente pues (III) y (IV) son series características con factores en F o en F' .//

(2.4) **Definición**

Se llama F -longitud del grupo F -separable G al número de F -factores de la serie:

$$1 \leq G_{F'} \leq G_{F',F} \leq G_{F',F,F} \leq \dots$$

que denotaremos, para mayor comodidad

$$1 = C_0(G) \leq C_0'(G) \leq C_1(G) \leq \dots \leq C_{l_F(G)}(G) \leq C'_{l_F(G)}(G) = G$$

donde:

$$C_i'(G)/C_i(G) \in F' \quad \text{y} \quad C_i(G)/C'_{i-1}(G) \in F$$

siendo $l_F(G)$ la F -longitud.

(2.5) **Definición**

Llamaremos F -altura de un grupo F -separable G al número de F -factores de la serie:

$$G \geq G^{F'} \geq G^{F'F} \geq G^{F'F'F} \geq \dots \geq 1$$

que denotaremos:

$$G = C^{\circ}(G) \geq C^{\circ}(G) \geq C^1(G) \geq \dots \geq C^{h_F(G)}(G) \geq C^{h_F(G)}(G) = 1$$

y como antes:

$$C^i(G)/C^i(G) \in F' \quad \text{y} \quad C^i(G)/C'^{i+1}(G) \in F$$

siendo $h_F(G)$ al F -altura de G .

Nota: El concepto de F -altura tiene sentido para grupos finitos separados respecto a una formación no necesariamente de Fitting.

Notación: Cuando no haya lugar a confusión denotaremos mediante $l(G)$ y $h(G)$ la F -longitud y F -altura de G , respectivamente.

(2.6) **Lema**

Sea G un grupo F -separable y sea:

$$1 = C_0 \leq C_0' \leq C_1 \leq \dots \leq C_m \leq C'_m = G$$

una serie invariante de G tal que:

$$C_i'/C_i \in F' \quad \text{y} \quad C_i/C'_{i-1} \in F$$

Entonces es $C_i' \leq C_i'(G)$ y $C_i \leq C_i(G)$

Demostración: Evidentemente es $C_0 \leq C_0(G)$. Supongamos por inducción que $C_i \leq C_i(G)$. Entonces:

$$C_i' C_i(G) / C_i(G) \triangleleft G / C_i(G)$$

y

$$C_i' C_i(G) / C_i(G) \cong C_i' / C_i' \cap C_i(G) \tag{1}$$

por la construcción de la serie, es $C_i \leq C_i'$. Por tanto $C_i \leq C_i(G) \cap C_i'$. Como $C_i'/C_i \in F'$, se sigue $C_i' / C_i' \cap C_i(G) \in F'$.

Luego en virtud de (1):

$$C_i' C_i(G) / C_i(G) \in F'$$

Se tiene por tanto:

$$C_i' C_i(G) / C_i(G) \leq (G / C_i(G))_{F'} = C_i'(G) / C_i(G)$$

Luego:

$$C_i' \leq C_i' C_i(G) \leq C_i'(G)$$

es decir $C_i' \leq C_i'(G)$.

Tomando $C_{i+1} C_i'(G) / C_i'(G) \leq G / C_i'(G)$, se prueba como antes que:

$$C_{i+1} C_i'(G) / C_i'(G) \in F$$

y como consecuencia:

$$C_{i+1} C_i'(G) / C_i'(G) \leq (G / C_i'(G))_F = C_{i+1}(G) / C_i'(G)$$

Luego:

$$C_{i+1} \leq C_{i+1} C_i'(G) \leq C_{i+1}(G). \quad //$$

(2.7) **Lema**

Sea G F -separable y sea:

$$G = C^0 \geq C^0 \geq C^1 \geq \dots \geq C^m \geq C^m = 1$$

una serie invariante de G tal que:

$$C^i / C^i \in F' \quad \text{y} \quad C^i / C^{i+1} \in F$$

Entonces: $C^{i+1} \geq C^{i+1}(G)$ y $C^i \geq C^i(G)$.

Demostración: Como $C^0(G) / C^0 \in F'$, se sigue que $C^0 \geq C^0(G)$.

Supongamos, por inducción, que $C^i \geq C^i(G)$. Entonces se tiene:

$$C^i(G) / C^i(G) \cap C^{i+1} \cong C^i(G) C^{i+1} / C^{i+1} \leq C^i / C^{i+1} \in F$$

luego

$$C^i(G) / C^i(G) \cap C^{i+1} \in F$$

y por tanto:

$$C^{i+1}(G) \leq C^i(G) \cap C^{i+1} \leq C^{i+1}$$

Por otra parte:

$$C^{i+1}(G) / C^{i+1}(G) \cap C^{i+1} \cong C^{i+1}(G) C^{i+1} / C^{i+1} \leq C^i / C^{i+1} \in F'$$

(por construcción $C^{i+1} \geq C^{i+1}$).

Luego $C^{i+1}(G) \leq C^{i+1}(G) \cap C^{i+1} \leq C^{i+1}$. //

(2.8) **Teorema**

La F -longitud y la F -altura del grupo F -separable G coinciden.

Demostración: Consideremos las dos series anteriores:

$$1 = C_0(G) \leq C_0'(G) \leq C_1(G) \leq \dots \leq C_{l(G)}(G) \leq C_{l(G)}'(G) = G$$

$$1 = C^{h(G)}(G) \leq C^{h(G)}(G) \leq \dots \leq C^1(G) \leq C^0(G) \leq C^0(G) = G$$

Comparando términos según (2.6) se tiene:

$$C^k(G) \leq C'_{h-k}(G) \quad k = 0, 1, \dots, h(G)$$

$$C^k(G) \leq C_{h-k}(G) \quad k = 0, 1, \dots, h(G)$$

y por el lema (2.7) se tiene:

$$C_k'(G) \geq C^{l-k}(G) \quad k = 0, 1, \dots, l(G)$$

$$C_k(G) \geq C^{l-k}(G) \quad k = 0, 1, \dots, l(G)$$

Haciendo $k = 0$ en las dos primeras desigualdades, es: $G = C'^0(G) = C'_{h(G)}(G)$, luego $1(G) \leq h(G)$.

Análogamente en las segundas con $k=0$ se tiene: $1 = C'_0(G) \cong C'^{1(G)}$, luego $h(G) \leq 1(G)$.

En consecuencia $h(G) = 1(G)$.

Notemos que (2.6), (2.7) y (2.8) son resultados clásicos para algunas formaciones particulares (p -nilpotentes) y constituyen una generalización de los estudiados por ([20], págs. 435-436) para $F = \pi$ -grupos.

(2.9) **Lema**

Sea $N \trianglelefteq G$. Entonces se verifican:

- 1) $N_{F'} = N \cap G_{F'}$; $N_{F', F} = N \cap G_{F', F}$.
- 2) $N_F = N \cap G_F$; $N_{FF'} = N \cap G_{FF'}$; $N_{FF} = N \cap G_{FF}$
- 3) $N_{(\psi\phi)n} = N \cap G_{(\psi\phi)n}$; $N_{(\psi\phi)n\psi} = N \cap G_{(\psi\phi)n\psi}$

donde ψ y ϕ pueden representar F y F' indistintamente:

Demostración: 2) $N \cap G_F \trianglelefteq G_F$. Luego $N \cap G_F \in F$. Pero $N \cap G_F \trianglelefteq N$, luego $N \cap G_F \trianglelefteq N_F$. Por otra parte, $N_F \trianglelefteq G$ y F -grupo, por tanto $N_F \cong G_F$. Luego $N \cap G_F = N_F$.

Probemos ahora que $N_{FF'} = N \cap G_{FF'}$:

$$(G_{FF'} / G_F) \cap (NG_F / G_F) \trianglelefteq G_{FF'} / G_F \in F'$$

luego:

$$(G_{FF'} \cap N) / (G_F \cap N) \in F'$$

pues:

$$\begin{aligned} (G_{FF'} / G_F) \cap (NG_F / G_F) &= (G_{FF'} \cap NG_F) / G_F = \\ &= (G_{FF'} \cap N) G_F / G_F \cong (G_{FF'} \cap N) / N \cap G_F \end{aligned}$$

En consecuencia, como $N \cap G_F = N_F$, $(G_{FF'} \cap N) / N_F$ es un F' -subgrupo normal de N / N_F . Por tanto:

$$G_{FF'} \cap N \leq N_{FF'}$$

Pero al ser $N_F \leq N_{FF'} \cap G_F$, resulta:

$$N_{FF'} G_F / G_F \cong N_{FF'} / N_{FF'} \cap G_F \in F'$$

luego $N_{FF'} G_F \leq G_{FF'}$, entonces $N_{FF'} \leq G_{FF'}$.

Por tanto $G_{FF'} \cap N = N_{FF'}$.

Puesto que en los razonamientos empleados sólo se utiliza el hecho de ser F' formación de Fitting, se sigue que:

$$N_{FF'} = N \cap G_{FF'}$$

con lo cual está probado 2). La demostración de 1) es análoga.

La demostración de 3) se hace como las correspondientes a las segundas y terceras partes de 1) y 2), sin más cambios que los puramente notacionales.

(2.10) **Lema**

Sea $N \trianglelefteq G$. Entonces se verifican:

- 1) $(G/N)^{F'} = G^{F'} N/N$; $(G/N)^{F'F} = G^{F'F} N/N$.
- 2) $(G/N)^F = G^F N/N$; $(G/N)^{FF'} = G^{FF'} N/N$; $(G/N)^{FF} = G^{FF} N/N$.
- 3) $(GN)^{(\phi\psi)n} = G^{(\phi\psi)n} N/N$; $(G/N)^{(\psi\phi)n\psi} = G^{(\psi\phi)n\psi} N/N$

donde ψ y ϕ representan F y F' indistintamente.

4) G/N es F -separable sí y sólo si existen un $n \in N^*$ tal que $G^{(\psi\phi)^n}$ es subgrupo de N , donde $\psi \neq \phi$ y ambos símbolos representan a F y a F' .

Demostración: 2) Se ve en (I. 2.3) $(G/N)^F = G^F N/N$.

Ahora tenemos:

$$\begin{aligned} (G^F N/N)/(G^{FF'} N/N) &\cong G^F/N/G^{FF'} N \cong G^F/G^F \cap G^{FF'} N = \\ &= G^F/G^{FF'} (G^F \cap N) \in F' \end{aligned}$$

luego $(G/N)^{FF'} \leq G^{FF'} N/N$.

Por otra parte, sea $G/N \geq L_1/N \geq L_2/N$ con:

$$L_1/N = (G/N)^F \quad \text{y} \quad L_2/N = (G/N)^{FF'}$$

la serie $G \geq L_1 \geq L_2$ es tal que $G/L_1 \in F$ y $L_1/L_2 \in F'$, entonces es $L_2 \geq G^{FF'}$, luego $L_2/N \geq G^{FF'} N/N$ y se sigue la igualdad.

De modo análogo probaríamos:

$$(G/N)^{FF} = G^{FF} N/N$$

Para la demostración de 1) puede seguirse un camino paralelo a 2). Es de notar que la observación a (II. 1.2) es $G^{F'F'} = G^{F'}$ y que por tanto $G^{F'F'} N/N = G^{F'} N/N = (G/N)^{F'F'}$.

3) Se obtiene de reiterar lo demostrado en 1) y 2) utilizando análogos procedimientos.

4) Es consecuencia de (1.7) y del apartado 3).

Nota: Para 1), 2) y 3) sólo se emplea el que F es formación. 4) Es válida cuando F es una formación cerrada para normales. Por otra parte (manteniendo el procedimiento de construcción de los $G^{F \dots}$) podríamos sustituir F' por una formación cualquiera en 2) y 3).

(2.11) Teorema

La clase de los grupos F -separables cuya F -longitud es menor o igual que un cierto entero positivo, es una formación de Fitting.

Demostración: Designaremos con $l(G)$ a la F -longitud del grupo G . Recordemos que la F -longitud y la F -altura de un grupo F -separable coinciden en virtud de (2.8). Utilizaremos, por tanto, la series de (2.4) o de (2.5) según convenga.

a) Supongamos que $l(G) \leq k$ y sea $N \trianglelefteq G$.

Utilizando (2.4) y en virtud de (2.9) es:

$$C_i(N) = N \cap C_i(G) \quad \text{y} \quad C'_i(N) = N \cap C'_i(G)$$

luego:

$$C'_{l(G)}(N) = N \cap C'_{l(G)}(G) = N \cap G = N$$

Se tiene en consecuencia:

$$1 = C_0(N) \leq C'_0(N) \leq C_1(N) \leq \dots \leq C_{l(G)}(N) \leq C'_{l(G)}(N) = N$$

Eliminando de esta serie los términos superfluos, es

$$1(N) \leq l(G) \leq k$$

b) Usando (2.5), se tiene en virtud de (2.10)

$$C^{-1}(G) N/N = C^{-1}(G/N) \quad \text{y} \quad C^1(G) N/N = C^1(G/N)$$

Como $C^{l(G)}(G) = 1$, es

$$G^{l(G)}(G) N/N = C^{l(G)}(G/N) = 1$$

Tenemos por eso:

$$G/N = C^0(G/N) \cong C^0(G/N) \cong C^{-1}(G/N) \cong \dots$$

(b)
$$\cong C^{-1(G)}(G/N) \cong C^{1(G)}(G/N) = 1$$

Eliminando de la serie (b) los términos superfluos, se sigue que

$$1(G/N) \leq 1(G) \leq k$$

c) Sean N_1 y N_2 subgrupos normales de G , tales que $1(G/N_i) \leq k$ ($i = 1, 2$). Usamos la notación de (2.5):

$$C^{1(G/N_1)}(G/N_1) = 1$$

lo cual implica:

$$(G/N_1)^{(F/F)} \dots \dots \dots (F/F) = 1$$

y en virtud de (2.9.4)

$$G^{(F/F)} \dots \dots \dots (F/F) \leq N_1$$

Llamando $l = \text{Máx. } \{1(G/N_1), 1(G/N_2)\}$ se tiene

$$G^{(F/F)} \dots \dots \dots (F/F) \leq N_1 \cap N_2$$

Por tanto $1(G/N_1 \cap N_2) \leq l \leq k$.

Notemos que de:

$$G/N_1 \cong (G/N_1 \cap N_2)/(N_1/N_1 \cap N_2)$$

se deduce aplicando b) que:

$$1(G/N_1) = 1((G/N_1 \cap N_2)/(N_1/N_1 \cap N_2)) \leq 1(G/N_1 \cap N_2)$$

y de ahí que:

$$1(G/N_1 \cap N_2) = \text{Max } \{1(G/N_1), 1(G/N_2)\}$$

Se ha probado que la clase en estudio es por b) y c) una formación, que por a) es cerrada para subgrupos normales.

d) Sean N_1 y N_2 subgrupos normales de G , tales que $1(N_i) \leq k$ ($i = 1, 2$). Sabemos que $N_1 N_2$ es F -separable. Veremos que $1(N_1 N_2) = \text{Max } \{1(N_1), 1(N_2)\} \leq k$:

Por a) se sabe que $1(N_i) \leq 1(N_1 N_2)$ ($i = 1, 2$).

Formemos la serie:

$$(d) \quad 1 = C_0(N_1) C_0(N_2) \leq C_0'(N_1) C_0'(N_2) \leq C_1(N_1) C_1(N_2) \leq \dots$$

De esta serie podemos decir:

1.º Es una serie invariante de $N_1 N_2$, pues por construcción es $C_j(N_i)$ car. $N_i \trianglelefteq G$, luego $C_j(N_i) \trianglelefteq G$ y $C_j'(N_i)$ car. $N_i \trianglelefteq G$, luego $C_j'(N_i) \trianglelefteq G$ ($i = 1, 2$).

2.º Los factores de la serie verifican:

- a) $(C_j'(N_1) C_j'(N_2)) / (C_j(N_1) C_j(N_2)) \in F'$
- b) $(C_j(N_1) C_j(N_2)) / (C_{j-1}(N_1) C_{j-1}(N_2)) \in F$

En efecto:

$$(C_j'(N_1) C_j'(N_2)) / (C_j(N_1) C_j(N_2)) = [(C_j'(N_1) C_j(N_2)) / (C_j(N_1) C_j(N_2))] \cdot [(C_j(N_1) C_j'(N_2)) / (C_j(N_1) C_j(N_2))]$$

y se tiene:

$$[(C_j'(N_1) C_j(N_2)) / (C_j(N_1) C_j(N_2))] \cong C_j'(N_1) / (C_j'(N_1) \cap (C_j(N_1) C_j(N_2))) = C_j'(N_1) / C_j(N_1) (C_j'(N_1) \cap C_j(N_2)) \in F'$$

ya que $C_j'(N_1) / C_j(N_1) \in F'$ por construcción.

Análogamente

$$C_j(N_1) C_j'(N_2) / (C_j(N_1) C_j(N_2)) \in F'$$

y siendo F' una clase de Fitting:

$$C_j'(N_1) C_j'(N_2) / (C_j(N_1) C_j(N_2)) \in F'$$

Puesto que también F es clase de Fitting, se prueba b) igual que a), luego:

$$(C_j(N_1) C_j(N_2)) / (C_{j-1}(N_1) C_{j-1}(N_2)) \in F$$

Haciendo en la serie (d):

$$C_j = C_j(N_1) C_j(N_2) \quad \text{y} \quad C_j' = C_j'(N_1) C_j'(N_2)$$

se tiene en virtud de (2.6):

$$C_j \leq C_j(N_1 N_2) \quad \text{y} \quad C_j' \leq C_j'(N_1 N_2)$$

de donde se sigue que:

$$l(N_1 N_2) \leq \text{Max} \{l(N_1), l(N_2)\}$$

(Notemos que si $l(N_1) = \text{Min} \{l(N_1), l(N_2)\}$ tomamos $C_{1(N_1)+1}(N_1) = N_1$. //

§ 3. F-CONSTRICCION

En este párrafo, F será una formación de Fitting saturada y está dedicado al estudio de los grupos finitos G verificando:

$$C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F \quad \text{con} \quad \bar{G} = G/G_{F'}$$

a los que llamaremos F -constrictos, como generalización natural de los grupos p -constrictos, π -constrictos y N -constrictos que son estudiados por ejemplo en ([9], pág. 228), ([10]) y ([17]), págs. 554 y 556) respectivamente. Estudiaremos la clase de los grupos F -constrictos en sí misma y en relación con la clase de los grupos F -separables.

(3.1) Teorema

Sea G un grupo finito y F -separable, pongamos $\bar{G} = G/G_{F'}$. Se tiene:

$$C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F$$

Demostración: Puesto que $(G/G_{F'})_{F'} = 1$, basta hacer la demostración para un grupo F -separable sin F -subgrupos normales propios. Sea G uno tal:

Llamemos E a G_F y sea $C = C_G(E)$, $Z(E) = C \cap E$. C_F car. $C \trianglelefteq G$, luego C_F es un F -subgrupo normal de G , entonces $C_F \trianglelefteq E$. Luego $C_F \leq Z(E)$. Por otra parte es $Z(E) \trianglelefteq E$ y por tanto F -subgrupo normal de C . Luego $Z(E) \leq C_F$. En resumen $Z(E) = C_F$.

Si C fuese F -grupo, sería $C \leq E$, es decir:

$$C_G(G_F) \leq G_F \quad \text{y} \quad Z(E) = C$$

Supongamos $C_F < C$. Como C es F -separable, en virtud de (2.2) o bien es $C_F < C_{F'}$, o bien $C_F = C_{FF'}$, y entonces $C_F < C_{FF'}$.

Caso 1.º: Siendo $C_{FF'}/C_F \in F'$ y F' saturada, se sigue la existencia de K , F' -subgrupo de $C_{FF'}$, verificando:

$$C_{FF'} = C_F \cdot K = KZ(E)$$

donde K es no trivial por ser $C_F < C_{FF'}$.

Como $K \leq C_{FF'} \leq C$ y centraliza a E , se sigue que K centraliza a E y por tanto a $Z(E)$. Luego K es un F' -subgrupo subnormal no trivial de G , de donde se sigue $G_{F'} \neq 1$, lo que sería una contradicción. Por tanto $C_{FF'} = C_F$.

Caso 2.º: $C_{FF'} = C_F$ y $C_{FF} > C_F$.

Por construcción es $C_{FF}/C_F \in F$ y ya que F es saturada existe $K \leq C_{FF}$, F -subgrupo no trivial, verificando:

$$C_{FF} = C_F K = Z(E) K$$

y al igual que en el caso 1.º, K es normal en C_{FF} . Se sigue que C_{FF} es F -grupo y de ahí que $C_{FF} = C_F$. Absurdo y en consecuencia $C_F = C$, luego $C \leq E$.//

(3.2) Definición

Llamaremos F -constricto a todo grupo que verifique:

$$C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F, \quad \bar{G} = G/G_F,$$

(3.3) Teorema

Si G_1, \dots, G_n son n grupos F -constrictos, entonces el grupo $G = G_1 \times \dots \times G_n$ es también F -constricto.

Demostración: Lo haremos para $n = 2$, pues para $n > 2$, podríamos hacerlo por recurrencia.

Por (I. 4.6) si $G = G_1 \times G_2$, es cierto que:

$$G_F = G_{1F} \times G_{2F} \quad \text{y} \quad G_{F'} = G_{1F'} \times G_{2F'}$$

Por comprobación directa, se tiene:

$$C_{G_1 \times G_2}(N_1 \times N_2) = C_{G_1}(N_1) \times C_{G_2}(N_2) \\ N_i \trianglelefteq G_i \quad (i = 1, 2)$$

Haciendo como de costumbre $\bar{G}_i = G_i/G_{iF}$, se tendrá:

$$C_{\bar{G}_1}(G_{iF}) \leq G_{iF}$$

Por tanto:

$$C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) = C_{\bar{G}_1}(\bar{G}_{1F}) \times C_{\bar{G}_2}(\bar{G}_{2F}) \leq \bar{G}_{1F} \times \bar{G}_{2F} = \bar{G}_F //$$

(3.4) Teorema

Sea H un F' -subgrupo normal de G . Entonces G es F -constricto si y sólo si G/H lo es.

Demostración: Puesto que F' es extensible y H un F' -subgrupo normal de G , se sigue $(G/H)_{F'} = G_{F'}/H$. Como:

$$(G/H)/(G_{F'}/H) \cong G/G_{F'}$$

se tiene:

$$(G/G_{F'})_F \cong [(G/H)/(G_{F'}/H)]_F$$

Pero siendo:

$$G_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F, \quad \bar{G} = G/G_{F'}$$

se sigue que:

$$C_{\overline{(G/H)}}(\overline{(G/H)}_F) \leq \overline{(G/H)}_F$$

donde $\overline{(G/H)} = (G/H)/(G_{F'}/H)$.

La demostración del recíproco es esencialmente la misma.

(3.5) **Proposición**

En todo grupo F -constricto G , se tiene

$$C_G(G_{F,F}) \leq G_{F,F}$$

Demostración: Consecuencia inmediata de las definiciones de F -constricción y de centralizador.

Daremos ahora dos caracterizaciones de la F -constricción que nos permitirán probar que la clase de los grupos F -constrictos es una clase de Fitting. Dichas caracterizaciones están apoyadas en una generalización a formaciones de Fitting saturadas, de algunos de los resultados de [10] sobre « π -layer» de un grupo finito. Repetimos aquí las definiciones y damos la demostración generalizada del Teorema fundamental (3.10) (v. [10], pág. 556). Omitimos las demostraciones de (3.8) y (3.9) que pueden encontrarse en [10].

(3.6) **Definición**

Diremos que un grupo G es *cuasisimple*, si posee un subgrupo H normal y perfecto ($H = [H, H]$) que verifique:

- (i) $H/Z(H)$ es un grupo simple y no abeliano.
- (ii) $C_G(H) \leq Z(H)$.

Si $G = H$, diremos que G es *cuasisimple-perfecto*.

(3.7) **Definición**

Un grupo G se dirá *semisimple*, si es producto central de grupos cuasisimples-perfectos G_i , $1 \leq i \leq r$.

(Un grupo G es producto central de los subgrupos H y K , si es $G = HK$ y $C_G(G) \cong K$). Se acepta, por convenio, llamar *semisimple* al grupo trivial.

Consecuencias de la definición (3.6)

- 1.^a El subgrupo H es único y por tanto es característico en G . En efecto: Supongamos H_1, H_2 verificando esas condiciones:

$$(H_1 \cap H_2) Z(H_1)/Z(H_1) \leq H_1/Z(H_1)$$

y como $H_1/Z(H_1)$ es simple se tiene:

$$\text{ó } (H_1 \cap H_2) Z(H_1)/Z(H_1) = 1 \text{ y entonces } H_1 \cap H_2 \leq Z(H_1)$$

$$\text{ó } (H_1 \cap H_2) Z(H_1)/Z(H_1) = H_1/Z(H_1) \text{ lo que implica}$$

$$(H_1 \cap H_2) Z(H_1) = H_1 \text{ y ya que } H_1 = H_1' = [H_1 \cap H_2, H_1 \cap H_2] \leq \leq H_2 \cap H_2, \text{ se tiene}$$

$$H_1 \leq H_1 \cap H_2 \leq H_2, \quad i \neq j;$$

caben pues las siguientes posibilidades:

- a) $H_1 \cap H_2 \leq Z(H_1)$ y $H_2 \leq H_1$. Entonces H_2 es abeliano y por tanto no sería perfecto.
- b) $H_1 \cap H_2 \leq Z(H_i)$ $i = 1, 2$; entonces se tiene:

$$[H_1, H_2, H_1] = 1, \quad [H_2, H_1, H_1] = 1$$

y por el lema de los tres subgrupos $[[H_1, H_1], H_2] = 1$, luego $[H_1, H_2] = 1$ y por ello $H_1 \leq C(H_2) \leq Z(H_2)$, luego H_1 es abeliano de ahí que H_1 no sea perfecto.

2.^a Puesto que H es perfecto ningún subgrupo propio de H, cubre a H/Z(H). Es decir: No existe $N < H$ tal que $H \leq NZ(H)$. Pues si $H \leq NZ(H)$, es $N \trianglelefteq H$ y $[H, H] \leq [NZ(H), NZ(H)] = [N, N]$ y como H es perfecto $H \leq N' \leq N$.

Consecuencia de la definición (3.7).

- 1) G_i ($1 \leq i \leq r$) es un subgrupo normal de G.
- 2) $Z(G) = \prod_{i=1}^r Z(G_i)$.
- 3) $G/Z(G)$, es producto directo de grupos simples no abelianos.
- 4) La descomposición de G en los G_i anteriores, es única salvo el orden. Los G_i serán llamados componentes del grupo semisimple G y a cualquier producto parcial de los G_i , se le llamará factor semisimple de L.
- 5) G es perfecto.

(3.8) **Proposición**

Si $\bar{G} = G/Z(G)$ es producto directo de grupos simples no abelianos, entonces $G' = [G, G]$ es semisimple y cubre a \bar{G} .

(3.9) **Proposición**

Cualquier grupo G, posee un único subgrupo normal, maximal como simple. (Llamemos a tal subgrupo el *radical semisimple* de G).

(3.10) **Teorema**

Sea G un grupo con $G_F' = 1$. Sea $L(G)$ su radical semisimple y designemos mediante $L_F(G)$ a $(L(G))^F$ y $K = L_F(G) G_F$.

Entonces:

- (i) $L_F(G)$ es semisimple.
- (ii) $L_F(G) \cap G_F = Z(L_F(G))$.
- (iii) $[L_F(G), G_F] = 1$.
- (iv) $(L_F(G))^{F'} = L_F(G)$.
- (v) $C_G(K) \leq G_F \leq K$.

Demostración: Notemos que por ser $G_F' = 1$, todo subgrupo subnormal abeliano de G, será F-grupo, en particular lo son $Z(L(G))$, $Z(L_F(G))$ y $Z(L_i)$ con L_i componente de $L(G)$. Si $D = G_F$, por lo anterior, $Z(L(G))$, $Z(L_F(G))$, $Z(L_i)$ son subgrupos de D. Sea:

$$L(G) = L_1 \dots L_s L_{s+1} \dots L_r$$

siendo L_i ($1 \leq i \leq s$) las componentes de $L(G)$ que son F-grupos y L_j ($s+1 \leq j \leq r$) las componentes de $L(G)$ no F-grupos. Sea L_j una componente que no es F-grupo; entonces $L_j^F Z(L_j)/Z(L_j)$ es subgrupo normal de $L_j/Z(L_j)$ el cual es simple no abeliano, por tanto:

$$L_j^F Z(L_j) = \begin{cases} L_j \\ Z(L_j) \end{cases}$$

En el primer caso:

$$L_j/L_j^F \cong Z(L_j)/(Z(L_j) \cap L_j^F)$$

es abeliano y puesto que L_j es perfecto se tiene:

$$1 = L_j' L_j^F/L_j^F = L_j L_j^F/L_j^F = L_j/L_j^F$$

luego $L_j = L_j^F$.

En el segundo caso $L_j^F \leq Z(L_j)$, por tanto $L_j/Z(L_j)$ es F -grupo y siendo F saturada se sigue en virtud de (I. 1.3) la existencia de un F -subgrupo R de L_j tal que $L_j = Z(L_j)R$; de la consecuencia 2.^a a (3.6) se sigue que $L_j = R$. Luego L_j es F -grupo, lo cual contradice la elección de L_j . Luego vale el primer caso y por tanto $L_j^F = L_j$, para toda componente no F -grupo. Obviamente $L_i^F = 1$ para toda componente F -grupo.

Se sigue en virtud de (I. 4.8) que:

$$L_r(G) = (L(G))^F = L_1^F \dots L_r^F = L_{s+1} \dots L_r$$

que es semisimple, lo que prueba (i).

$(L_F(G))_F = L_F(G) \cap G_F$ en virtud de (2.9). Probaremos que $(L_F(G))_F = Z(L_F(G))$. En efecto:

Por lo dicho al principio de la demostración $Z(L_F(G)) \in F$. Si $Z(L_F(G)) < (L_F(G))_F$ sería $(L_F(G))_F/Z(L_F(G))$ un F -subgrupo normal no trivial de $L_F(G)/Z(L_F(G))$ que a su vez es producto directo de grupos simples que no son F -grupos:

$$L_r(G)/Z(L_F(G)) = L_{s+1}/Z(L_{s+1}) \times \dots \times L_r/Z(L_r)$$

con $(L_j/Z(L_j))_F = 1$ $j = s+1, \dots, r$. De (I. 4.6) se sigue:

$$(L_F(G))_F/Z(L_F(G)) \leq [L_F(G)/Z(L_F(G))]_F = 1$$

contradicción que parte de suponer $Z(L_F(G)) < (L_F(G))_F$. Luego (ii) está aprobado.

Como:

$$[L_F(G), G_F] \leq L_F(G) \cap G_F = Z(L_F(G))$$

se sigue:

$$[L_F(G), G_F, L_F(G)] = [[L_F(G), G_F], L_F(G)] = 1$$

$$[G_F, L_F(G), L_F(G)] = [[G_F, L_F(G)], L_F(G)] = 1$$

y del lema de los tres subgrupos se sigue:

$$[L_F(G), L_F(G), G_F] = [L_F(G), G_F] = 1$$

($L_F(G)$ es perfecto). De ahí la parte (iii).

Sea L_j una componente de $L(G)$ no F -grupo. Si $L_j^{F'} \neq L_j$ se tiene por simplicidad de $L_j/Z(L_j)$ que: $L_j^{F'}/Z(L_j)/Z(L_j) = 1$, es decir $L_j^{F'} \leq Z(L_j)$, entonces $L_j/Z(L_j)$ es F' -grupo y F' es saturada, por lo cual existe R , F' -subgrupo de L_j tal que $L_j = RZ(L_j)$, luego $L_j = R$ en virtud de la consecuencia 2.^a a (3.6). Luego L_j es un F' -subgrupo subnormal de G , lo que contradice a la hipótesis $G_{F'} = 1$. Luego $L_j = L_j^{F'}$, para cada componente cuasisimple de $L_F(G)$. En virtud de (I. 4.8) $(L_F(G))^{F'} = L_F(G)$ y se sigue (iv).

Por último, probemos (v). Notar que:

$$L(G) = L_F(G)(L(G))_F \leq L_F(G)G_F = K$$

Llamemos $E = C_G(K)$ y notemos que si $L(E)$ es el radical semisimple de E , $L(E)$ es normal en G y semisimple, de ahí que $L(E) \leq L(G)$, luego $L(E) \leq K$. Pero entonces:

$$[L(E), L(E)] \leq [K, E] = 1$$

luego $L(E)$ es abeliano y por tanto trivial.

Por otro lado, $E_F \leq D$ de donde:

$$E = C_G(K) \leq C_G(D) \leq C_G(E_F)$$

Luego $C_G(C_G(E_F)) \leq C_G(E)$ y por tanto:

$$E_F \leq C_G(E)$$

es decir $E_F \leq Z(E)$ y como $Z(E)$ es F -grupo se tiene $E_F = Z(E)$.

También se tiene $E_F = E_{FF'}$, pues si no fuese así, ya que $E_F = Z(E)$, sería $E_{FF'}/Z(E)$ un F' -grupo no trivial, y al ser F' saturada existiría \tilde{E} F' -subgrupo de $E_{FF'}$, tal que $E_{FF'} = \tilde{E}Z(E)$, entonces \tilde{E} sería un F' -subgrupo normal no trivial de $E_{FF'}$, y sería por (I. 4.7) $G_{F'} \neq 1$, que es absurdo.

Pero además también es $E_F = E_{FF}$, pues en otro caso $E_{FF}/Z(E)$ sería F -grupo y como F es saturada sería E_{FF} un F -grupo, de donde $E_{FF} = E_F$.

Probaremos ahora que $E = E_F$; en efecto, si $E \neq E_F$ y $\bar{E} = E/E_F$, se tiene por lo dicho antes $\bar{E}_F = \bar{E}_{F'} = 1$, luego si \bar{N} es un subgrupo normal minimal de \bar{E} , éste es producto directo de grupos simples no abelianos e isomorfos. Sea N la imagen inversa de \bar{N} en E . Como $N \supseteq E_F = Z(E)$, es $Z(E) \leq Z(N)$ y si $Z(N) \neq Z(E)$, $Z(N)/Z(E)$ contendría un subgrupo normal abeliano de \bar{E} lo cual es imposible, pues $\bar{E}_F = \bar{E}_{F'} = 1$. Por tanto $Z(N) = Z(E)$. En definitiva:

$$N = N/Z(N) = N/Z(E)$$

es producto directo de grupos simples no abelianos, luego N' es semisimple no trivial en virtud de (3.8). Contradicción.

Luego $E = E_F$ y en consecuencia:

$$C_G(K) \leq G_F \leq K$$

lo que prueba (v).//

(3.11) Teorema

Sea G un grupo con $G_{F'} = 1$. Entonces G es F -constricto si y sólo si $L(G)$ es F -grupo.

Demostración: Si G es F -constricto es $C_G(G_F) \leq G_F$. Por (3.10 (iii)) es $[L_F(G), G_F] = 1$, luego $L_F(G) \leq C_G(G_F) \leq G_F$.

Por (3.10 (ii)) es:

$$L_F(G) \cap G_F = Z(L_F(G))$$

luego $L_F(G) = Z(L_F(G))$. Por tanto $L_F(G)$ es abeliano y como por (3.10 (i)) es semisimple, luego perfecto, es $L_F(G) = 1$. En consecuencia:

$$(L(G))^F = L_F(G) = 1$$

luego $L(G)$ es F -grupo.

Recíprocamente, si $L(G)$ es F -grupo, entonces $L_F(G) = 1$. Se sigue en virtud de (3.10 (v)) que:

$$C_G(G_F) \leq G_F \quad //$$

(3.11^{bis}) Teorema

Un grupo G es F -constricto si y sólo si el radical semisimple G/G_F es F -grupo.

Demostración: Consecuencia inmediata de (3.11) y (3.4).

(3.12) Teorema

Sea G un grupo con $G_{F'} = 1$. Sea $H = C_G(G_F)$. Entonces G es F -constricto si y sólo si el radical semisimple de H es el trivial.

Demostración: Si G es F -constricto, es:

$$H = C_G(G_F) = Z(G_F)$$

Luego H es abeliano y por tanto no contiene ningún subgrupo perfecto distinto del trivial.

Para probar el recíproco notemos que:

$$H_F \leq G_F \leq C_G(H)$$

luego $H_F \leq Z(H)$. Como $Z(H)$ es abeliano, se sigue en virtud del corolario a (I. 3.1) que es producto directo de un F -grupo y un F' -grupo. Pero siendo $Z(H)$ car. H car. G y $G_{F'} = 1$, se sigue que $(Z(H))_{F'} = 1$, luego $Z(H)$ es un F -grupo normal de H . Por tanto $H_F = Z(H)$.

Supongamos que $H_F < H$. Entonces $H/H_F = \bar{H} \neq 1$. Vamos a probar que: $\bar{H}_F = H_{FF}/H_F = 1$ y $\bar{H}_{F'} = H_{FF'}/H_{F'} = 1$; en efecto, si fuese $\bar{H}_F \neq 1$, se seguiría la existencia de un F -subgrupo no trivial N de H_{FF} tal que $H_{FF} = H_F N = Z(H) N$, entonces N centraliza a $Z(H)$ y por ello $N \leq H_{FF}$. Puesto que F es clase de Fitting $H_{FF} \in F$. Luego $\bar{H}_F = 1$. Si $H_{F'} \neq 1$, demostraríamos, teniendo en cuenta que $H_{FF'}/H_{F'} \in F'$, y siguiendo un proceso análogo, la existencia de un F' -subgrupo normal de $H_{FF'}$, lo que contradice a $G_{F'} = 1$. Luego $\bar{H}_{F'} = 1$.

Sea \bar{N} normal minimal de \bar{H} . \bar{N} no puede ser abeliano pues ello implicaría, en virtud del corolario a (I. 3.1), $\bar{H}_F \neq 1$ o $\bar{H}_{F'} \neq 1$. Luego \bar{N} es producto directo de grupos simples no abelianos e isomorfos. Designando con N a la imagen inversa de \bar{N} en H , se tiene que $Z(H) \leq Z(N)$ y como este contenido no puede ser estricto es $Z(H) = Z(N)$. Luego $\bar{N} = N/Z(N)$ es producto directo de grupos simples no abelianos. Se sigue de (3.8) que N' es semisimple y cubre \bar{H} . Como $\bar{H} \neq 1$, es $N' = 1$. Pero esto implicaría $L(H) \neq 1$, pues N' car. $N \leq H$. Contradicción que resulta de suponer $H_F < H$. Luego $H_F = H$. Se sigue por tanto $H \leq G_F$. //

(3.12 bis) **Teorema**

Un grupo G es F -constricto si y sólo si el radical semisimple de $C_G(\bar{G}_F)$, ($\bar{G} = G/G_{F'}$), es trivial.

Demostración: Es consecuencia inmediata de (3.12) y (3.4).

(3.13) **Proposición**

Si G es F -constricto, entonces todo subgrupo normal de G es F -constricto.

Demostración: Si $G_{F'} = 1$, $L(G)$ es F -grupo por (3.11). Sea entonces $L(N)$ el radical semisimple de N ; se tiene:

$$L(N) \text{ car. } N \leq G$$

luego $L(N) \leq G$ y por tanto $L(N) \leq L(G)$, luego $L(N)$ es F -grupo. Pero $N_{F'}$ car. $N \leq G$, luego $N_{F'} \leq G$, $N_{F'} \leq G_{F'}$, por tanto $N_{F'} = 1$; se concluye en este caso por (3.11), que N es F -constricto.

Si $G_{F'} \neq 1$, mediante un razonamiento análogo al anterior, se sigue aplicando (3.11 bis) que $NG_{F'}/G_{F'}$ es F -constricto. Luego

$$N/N_{F'} = N/N \cap G_{F'} \cong NG_{F'}/G_{F'}$$

es F -constricto, y por (3.4) lo es también N . //

(3.14) **Lema**

Sea G un grupo semisimple, y M un subgrupo normal de G . Entonces, o bien $M \leq Z(G)$, o bien M' es semisimple no trivial.

Demostración: Supongamos que $M \not\leq Z(G)$. Entonces $\bar{M} = MZ(G)/Z(G)$ es no trivial y subgrupo normal de $\bar{G} = G/Z(G)$. \bar{G} es producto directo de grupos simples no abelianos en virtud de la consecuencia 3.^a de la definición (3.7). Por ([9] ejercicio 12, pág. 14) \bar{M} es también producto directo de grupos simples no abelianos. Por otra parte:

$$Z(G) \leq C_G(M) \text{ implica } Z(G) \cap M \leq Z(M)$$

además:

$$\bar{M} = MZ(G)/Z(G) \cong M/M \cap Z(G)$$

por tanto, si $Z(M) > Z(G) \cap M$, entonces $Z(M)/(Z(G) \cap M)$ sería un subgrupo normal abeliano y no trivial de $M/M \cap Z(G) \cong \bar{M}$, lo cual es imposible. Luego $Z(M) = M \cap Z(G)$. Se sigue en consecuencia que $M/Z(M)$ es producto directo de grupos simples no abelianos y es no trivial. La tesis se sigue ahora de (3.8).

(3.15) **Teorema**

Sea G un grupo con $G_F = 1$. Sean N_1 y N_2 subgrupos normales F -constrictos de G . Entonces $N_1 N_2$ es F -constricto.

Demostración: Sabemos por (3.12) que $L(H_i) = 1$ ($i = 1, 2$) siendo $H_i = C_{N_i}(N_{iF})$. Sea $H = C_{N_1 N_2}((N_1 N_2)_F)$. Por definición de centralizador es $H \leq C_{N_1 N_2}(N_{iF})$ y se tiene:

$$H \cap N_i = C_{N_1 N_2}((N_1 N_2)_F) \cap N_i \leq C_{N_1 N_2}(N_{iF}) \cap N_i = H_i$$

Designemos por $L(H)$ al radical semisimple de H . Supongamos que $L(H)$ es no trivial.

Por el lema anterior, ya que $L(H) \cap N_i \leq L(H)$, pueden ocurrir:

- a) $L(H) \cap N_i \leq Z(L(H))$ o
- b) $(L(H) \cap N_i)'$ es semisimple no trivial.

Si para algún $i = 1, 2$ ocurre b), se tiene:

$$(L(H) \cap N_i)' \text{ car. } (L(H) \cap N_i) \leq \begin{cases} N_i \text{ pues } L(H) \text{ car. } H \text{ car. } N_1 N_2 \\ H \text{ pues } N_i \leq G \end{cases}$$

Se sigue que:

$$(L(H) \cap N_i)' \leq H \cap N_i \leq H_i$$

Por tanto H_i contiene un subgrupo subnormal semisimple, luego $L(H_i)$ es no trivial. Contradicción.

Supongamos que para $i = 1$ e $i = 2$ ocurre a). Entonces

$$[L(H), N_i, L(H)] = [[L(H), N_i], L(H)] \leq [Z(L(H)), H] = 1$$

y

$$[N_i, L(H), L(H)] \leq [Z(L(H)), H] = 1$$

aplicando el lema de los tres subgrupos es

$$[L(H), L(H), N_i] = 1$$

y siendo $L(H)$ perfecto, es $[L(H), N_i] = 1$.

Se sigue que $L(H) \leq C_{N_1 N_2}(N_i)$, $i = 1, 2$. Luego $L(H) \leq Z(N_1 N_2)$. Por tanto $L(H)$ es abeliano, y por ser semisimple es perfecto, luego $L(H) = 1$, y por (3.12) $N_1 N_2$ es F -constricto. //

(3.15 bis) **Teorema**

Sean $N_i \trianglelefteq G$ ($i = 1, 2$) y F -constrictos. Entonces $N_1 N_2$ es F -constricto.

Demostración: Por (3.4) N_i/N_{iF} es F -constricto. Además

$$N_i(N_1 N_2)_F / (N_1 N_2)_{F'} \cong N_i / (N_i \cap (N_1 N_2)_{F'}) = N_i / N_{iF}$$

pues por (2.9) $N_i \cap (N_1 N_2)_{F'} = N_{iF}$. Se tiene por tanto que $N_i(N_1 N_2)_F / (N_1 N_2)_{F'}$ es F -constricto. Por otra parte:

$$N_i(N_1 N_2)_F / (N_1 N_2)_{F'} \leq N_1 N_2 / (N_1 N_2)_{F'}, \text{ y} \\ (N_1 N_2 / (N_1 N_2)_{F'})_{F'} = 1$$

de ahí aplicando (3.15), se obtiene que:

$$[N_1(N_1 N_2)_F / (N_1 N_2)_{F'}] \cdot [N_2(N_1 N_2)_F / (N_1 N_2)_{F'}] = N_1 N_2 / (N_1 N_2)_{F'}$$

es F -constricto. En virtud de (3.4) $N_1 N_2$ es F -constricto. //

Hemos obtenido por tanto que la clase de los grupos F -constrictos es de Fitting.

(3.16) **Lema**

Sea G un grupo F -constricto con $G_F = 1$. Entonces es $S_F = 1$, para todo subgrupo S de G conteniendo a G_F .

Demostración: Sea $N \trianglelefteq S$, tal que $N \in F'$. Tanto N como G_F son subgrupos normales de S . Por tanto:

$$[N, G_F] \leq N \cap G_F = 1$$

se sigue que:

$$N \leq C_G(G_F) \leq G_F$$

luego $N = 1$. //

(3.17) **Proposición**

Sea G F -constricto y S un subgrupo de G conteniendo a $G_{F,F}$. Entonces S es F -constricto.

Demostración: Sea $\bar{G} = G/G_F$ y $\bar{S} = S/G_F$. $\bar{G}_F = 1$ y por (3.16) es $\bar{S}_F = 1$.

Por otra parte $\bar{G}_F \leq \bar{S}$. En consecuencia $\bar{G}_F \leq \bar{S}_F$. Por tanto:

$$C_{\bar{G}}(\bar{S}_F) \leq C_{\bar{G}}(\bar{G}_F) \leq \bar{G}_F \leq \bar{S}_F \\ C_{\bar{S}}(\bar{S}_F) \leq \bar{S}_F$$

En consecuencia, \bar{S} es F -constricto y en virtud de (3.4) también lo es S . //

(3.18) **Proposición**

Si N es la clase de los grupos nilpotentes, la clase de los grupos N -constrictos es saturada.

Demostración: Basta tener en cuenta que $G_N = 1$ y que $\Phi(G) \leq G_N = F(G)$ para todo grupo finito G , por tanto si $\bar{G} = G/\Phi(G)$ y es $C_{\bar{G}}(F(\bar{G})) \leq F(\bar{G})$, se tiene $C_G(F(G)) \leq F(G)$, pues $F(\bar{G}) = F(G/\Phi(G)) = F(G)/\Phi(G)$. //

Damos, a continuación, una condición necesaria y suficiente para que un grupo F -constricto sea F -separable.

(3.19) **Teorema**

Un grupo G es F -separable si y sólo si G/H es F -constricto para todo subgrupo característico H de G .

Demostración: Si G es F -separable y H car. G , entonces G/H es F -separable y por (3.1) G/H es F -constricto.

Recíprocamente, sea G tal que G/H es F -constricto para todo subgrupo H característico de G . En particular $G_{F,F}$ es no trivial por ser G F -constricto. Si $G_{F,F} = G$, G es F -separable.

Supongamos $G_{F,F} < G$ y apliquemos inducción sobre $|G|$.

1.º $|G/G_{F,F}| < |G|$.

2.º Sea $H/G_{F,F}$ car. $G/G_{F,F}$. Entonces, como $G_{F,F}$ car. G , se sigue que H es característico de G , pues si $\varphi \in \text{Aut}(G)$, $\varphi(G_{F,F}) = G_{F,F}$, por tanto queda inducido un automorfismo $\bar{\varphi}$ de $G/G_{F,F}$ dado por $\bar{\varphi}(gG_{F,F}) = \varphi(g)G_{F,F}$; como $H/G_{F,F}$ car. $G/G_{F,F}$ es $\bar{\varphi}(hG_{F,F}) \in H/G_{F,F}$ para todo $h \in H$, es decir $\varphi(h)G_{F,F} \in H/G_{F,F}$ luego $\varphi(h) \in H$ para todo $h \in H$. Por otra parte:

$$(G/G_{F,F})/(H/G_{F,F}) \cong G/H$$

es F -constricto. Por la hipótesis inductiva, se sigue que $G/G_{F,F}$ es F -separable y en virtud del corolario 1.º a (1.7) G es F -separable.//

§ 4. CONTRAEJEMPLOS

En el párrafo anterior se han estudiado la F -constricción en relación con la F -separabilidad, propiedades equivalentes a la F -constricción y propiedades hereditarias.

Probaremos utilizando un contraejemplo, que otras propiedades que pudieran pensarse: recíprocos, nuevas propiedades hereditarias, etc. no son válidas.

Sea $F = \pi$ -grupos, entonces $F' = \pi'$ -grupos ($\pi = 2$).

Consideremos el grupo $M = \text{SL}(4, 2^a)$, $a > 1$; entonces $|M| = 2^{6a} (2^{4a} - 1) (2^{3a} - 1) (2^{2a} - 1)$.

Sea S el subgrupo dado por:

$$S = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & * & * & * \\ 0 & 1 & * & * \\ 0 & 0 & 1 & * \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Se tiene que $|S| = 2^{6a}$. Por tanto S es un 2-subgrupo de Sylow de M . Sea τ la involución central dada por:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & x \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{con } x \neq 0$$

$\tau \in Z(S)$. Consideremos el grupo $G = C_M(\tau)$.

Se encuentra que:

$$G = \left\{ \begin{pmatrix} a_{11} & * & * & * \\ 0 & a_{22} & a_{23} & * \\ 0 & a_{32} & a_{33} & * \\ 0 & 0 & 0 & a_{11} \end{pmatrix} \mid a_{11}^2 (a_{22} a_{33} - a_{23} a_{32}) = 1 \right\}$$

Puesto que $\tau \in Z(S)$, es $S \leq C_M(\tau) = G$.

Veamos que G es 2-constricto.

Se obtiene:

1.º

$$O_2(G) = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & * & * & * \\ 0 & 1 & 0 & * \\ 0 & 0 & 1 & * \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

2.º

$$C_G(O_2(G)) = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & * \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Por ello es $C_G(O_2(G)) \leq O_2(G)$.

Por otra parte se tiene:

$$[O_2(G), O_2(G)] \leq O_2(G) \cap O_2(G) = 1$$

Luego $O_2(G) \leq C_G(O_2(G)) \leq O_2(G)$. Entonces $O_2(G) = 1$. Se tiene demostrado que G es 2-constricto.

(Es un hecho general que en cualquier grupo simple tipo Lie en característica dos, el centralizador de una involución es 2-constricto (v. [12], pág. 71)).

Se obtienen las siguientes aplicaciones:

(4.1ª) La F -constricción no implica la F -separabilidad:

En efecto, G no es 2-separable, equivalentemente, G no es 2-resoluble (todo 2-grupo es resoluble) pues el subgrupo G_1 de G dado por:

$$G_1 = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{A} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mid |A| = 1 \right\}$$

es isomorfo al $SL(2, 2^a)$ el cual es un grupo simple no abeliano cuyo orden es $2^a(2^a + 1)(2^a - 1)$, en consecuencia no es 2-separable. Por tanto G no es 2-separable.

(4.2ª) La F -constricción no es hereditaria para subgrupos:

En efecto, el subgrupo G_1 anterior es simple, y puesto que $|G_1| = 2^a(2^a + 1)(2^a - 1)$, G_1 no es 2-grupo ni 2'-grupo, por ello $O_2(G_1) = O_2(G_1) = 1$. En consecuencia G_1 no es 2-constricto, a pesar de serlo G .

(4.3ª) La F -constricción, no es equivalente a la F' -constricción: Consideremos el grupo $G = C_M(\tau)$. Se tiene que

$$|G| = 2^{3a} |GL(2, 2^a)| = 2^{6a} (2^a + 1)(2^a - 1)^2$$

Por otra parte, si hacemos:

$$S_1 = \left\{ \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{A} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{11} \end{pmatrix} \mid a_{11}^2 \cdot \det. A = 1 \right\}$$

y

$$S_2 = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & * & * & * \\ 0 & 1 & 0 & * \\ 0 & 0 & 1 & * \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} = O_2(G)$$

Se tiene:

1.º $S_1 \cap S_2 = I_4 = 1$, y

2.º $|S_1 S_2| = |S_1| |S_2| = |G|$.

Luego $G = S_1 S_2$, donde $S_1 \cong GL(2, 2^a)$, y como $S_2 = O_2(G)$, se tiene:

$$G/O_2(G) = S_1 S_2 / S_2 \cong S_1 \cong GL(2, 2^a)$$

Por otra parte,

$$GL(2, 2^a) = Z(GL(2, 2^a)) \times SL(2, 2^a)$$

pues $Z(GL(2, 2^a)) = \left\{ \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \mid \lambda \neq 0 \right\}$ y por tanto

$$Z(GL(2, 2^a)) \cap SL(2, 2^a) = \left\{ \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \mid \lambda^2 = 1 \right\}$$

pero $\lambda \in GF(2^a)^*$, luego $\lambda = 1$. En consecuencia,

$$Z(GL(2, 2^a)) \cap SL(2, 2^a) = 1.$$

Se sigue que:

$$\begin{aligned} O_2(G/O_2(G)) &\cong O_2(Z(GL(2, 2^a)) \times SL(2, 2^a)) = \\ &= O_2(Z(GL(2, 2^a))) \times O_2(SL(2, 2^a)) = Z(GL(2, 2^a)) \end{aligned}$$

pues $SL(2, 2^a)$ es simple y no es 2-grupo ni 2'-grupo, y $|Z(GL(2, 2^a))| = 2^a - 1$.

Se concluye por fin que:

$$\begin{aligned} C_{G/O_2(G)}[O_2(G/O_2(G))] &\cong C_{GL(2, 2^a)}[Z(GL(2, 2^a))] = \\ &= GL(2, 2^a) \not\leq Z(GL(2, 2^a)) \end{aligned}$$

y por tanto G no es 2'-constricto.

(4.4ª) La clase de los grupos F -constrictos, no es en general cerrada para imágenes homomorfas:

Hemos visto que $G = C_M(\tau)$ es 2-constricto. Veremos que $G/O_2(G)$ no lo es.

$$O_2(G/O_2(G)) \cong Z(GL(2, 2^a))$$

$$G/O_2(G) \cong Z(GL(2, 2^a)) \times SL(2, 2^a)$$

$$\bar{G} = (G/O_2(G))/O_2(G/O_2(G)) \cong SL(2, 2^a)$$

por tanto $O_2(\bar{G}) = 1$. En consecuencia $G/O_2(G)$ no es 2-constricto.

(4.5ª) El recíproco de (3.5) es falso:

Como $O_2(G) \leq O_{2,2'}(G)$, y $G/O_2(G) \leq O_2(G)$, es

$$C_G(O_{2,2'}(G)) \leq C_G(O_2(G)) \leq O_{2,2'}(G)$$

sin embargo G no es 2'-constricto.

Notas finales al capítulo III

1.ª Se han estudiado, en general, propiedades relacionadas de un modo u otro con las formaciones de Fitting saturadas; es decir clases de grupos finitos verificando estas tres propiedades:

- (I) Formación.
- (II) Clase de Fitting.
- (III) Clase saturada.

Estas son independientes, como puede deducirse de los siguientes ejemplos:

1.º En ([11], pág. 182) se demuestra que existe una clase X de grupos finitos que es formación de Fitting de grupos (resolubles) pero no es saturada. Falla (III).

2.º En ([14], pág. 94) se encuentra que la clase de los grupos finitos super-resolubles no es de Fitting, pues construye un grupo G no super-resoluble, expresable como producto AB de dos subgrupos normales A y B super-resolubles. Existen, por tanto, formaciones saturadas que no son de Fitting Falla (II).

3.º Por último, en nuestros trabajos sobre F -constricción, se deduce que la clase de los grupos finitos N -constrictos es de Fitting y saturada por (3.13), (3.15 bis) y (3.18), pero no es formación por (4.4ª).

2.ª En general no podemos permutar los papeles de F y F' en el teorema (3.1), pues si G es resoluble no nilpotente $G_F = F(G) \neq G$ y $(G/F(G))_{F'}$ es trivial y por tanto su centralizador es todo $G/F(G)$. Ahora bien, si F es extensible, (3.1) es válido cambiando F por F' .

A continuación presentamos un cuadro en el que a partir de formaciones F conocidas, construimos su F' y la clase de F -separables asociadas a ambas. Además se presenta en cada caso la forma que toma la propiedad de F -constricción junto con la referencia bibliográfica en donde aparecen:

F	F'	F -separables	F -constricción	Referencia
Nilpotentes	1	Resolubles	$C_G(F(G)) \leq F(G)$	[13]
π -grupos	π' -grupos	π -separables	$C_{\bar{G}}(O_{\pi}(\bar{G})) \leq O_{\pi}(\bar{G})$	[6]
π -grupos resolubles	Id.	π -resolubles	Id.	
π -grupos nilpotentes	Id.	Id.	$C_{\bar{G}}(F(\bar{G})) \leq F(\bar{G})$	
π -nilpotentes	1	Id.	$C_G(F_{\pi}(G)) \leq F_{\pi}(G)$	[7]
π' -cerrados	1	π -separables	$C_G(O_{\pi'}(G)) \leq O_{\pi'}(G)$	
π -descomponibles	1	Id.	$C_G(O_{\pi}(G)O_{\pi'}(G)) \leq O_{\pi}(G)O_{\pi'}(G)$	(*)

(*) Al parecer surge por primera vez y bajo la forma de p -descomponible en [18].

CAPÍTULO IV

Los teoremas de Gaschütz sobre existencia y conjugación de envolturas en grupos finitos resolubles, con respecto a cualquier formación saturada, han sido extendidos a grupos π -resolubles por Beidleman-Brewster (v. [2] y [3]), Brewster [5] y Lausch [16], probando que para ciertas formaciones F , todo grupo finito π -resoluble admite F -envolturas. Un resultado análogo será probado en el primer párrafo de este capítulo.

Dualmente, Fischer-Gaschütz-Hartley [8] definen el concepto de inyector respecto a una clase de Fitting y prueban la existencia y conjugación de inyectores en todo grupo finito resoluble. En el párrafo segundo de este capítulo se trata un caso de existencia y conjugación de ciertos inyectores en grupos π -resolubles.

§ 1. F -RESOLUBILIDAD. EXISTENCIA DE F -ENVOLTURAS

En todo lo que sigue supondremos que F es una formación cerrada para subgrupos normales.

(1.1) **Definición**

Un grupo G se dice F -resoluble, si es F -separable, según (III. 1.1) y sus F -factores son resolubles.

(1.2) **Proposición**

Cada grupo resoluble es F -resoluble.

Demostración: En efecto, un grupo G es resoluble si y sólo si posee una serie principal con factores p -elementales abelianos, luego F -grupos o F' -grupos (v. I. 1.10, nota 2), resolubles por serlo G .

(1.3) **Proposición**

La clase de los grupos F -resolubles, verifica:

- 1) Si G es F -resoluble y $N \trianglelefteq G$, entonces N y G/N son F -resolubles.
- 2) Si G es F -resoluble y es $K \trianglelefteq H \trianglelefteq G$, tal que H/K es F -grupo, entonces H/K es resoluble.
- 3) Si G/N y N son F -resolubles, entonces lo es G .
- 4) Los grupos F -resolubles constituyen una formación de Fitting extensible y saturada.

Demostración: 1) Se demuestra igual que (III. 1.2) y el corolario a (III. 1.5).

2) Sea $1 = G_0 \trianglelefteq G_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G_{n-1} \trianglelefteq G_n = G$ (*) la serie principal que hace de G un grupo F -resoluble. Notemos que si refinamos la serie anterior a serie de composición, los factores sucesivos son F -grupos resolubles o F' -grupos. Refinemos la serie $1 \trianglelefteq K \trianglelefteq H \trianglelefteq G$ a serie de composición. Los factores de composición entre K y H pertenecen a F y comparando tales factores con los de la serie que resulta de refinar (*) aquéllos son isomorfos a F -factores resolubles de (*), por tanto H/K es resoluble.

3) Se prueba como el corolario 1.º a (III. 1.7), teniendo en cuenta 2).

4) Por ser un homomorfo extensible, se prueba como el corolario 2.º a (III. 1.7) que es una formación de Fitting y es saturada en virtud de 3), ya que $\Phi(G)$ es F -resoluble por (1.2).//

(1.4) Proposición

La clase de los grupos F -resolubles es s -cerrada.

Demostración: Sea G F -resoluble y $H \leq G$. Para $i = 0, 1, \dots, n-1$, el factor G_{i+1}/G_i de la serie invariante:

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

es F -grupo resoluble o F' -grupo. Formemos la serie:

$$1 = H_0 \trianglelefteq H_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq H_{n-1} \trianglelefteq H_n = H$$

donde $H_i = H \cap G_i$. Tal serie es invariante. Demostraremos que H es F -resoluble por inducción sobre i :

H_i es un subgrupo de G_i , luego si G_i es F' -grupo, también lo es H_i y si G_i es F -grupo, es resoluble por (1.3), luego H_i es resoluble y por (1.2) es F -resoluble. Supongamos que H_i es F -resoluble; como H_{i+1}/H_i es isomorfo a un subgrupo de G_{i+1}/G_i el cual es F' -grupo o F -grupo resoluble, se sigue que H_{i+1}/H_i es F' -grupo o resoluble, en ambos casos F -resoluble. Por la propiedad de extensión de los grupos F -resolubles, H_{i+1} es F -resoluble.//

(1.5) Proposición

Si F es una formación de grupos resolubles, F' es una clase completa de π -grupos.

Demostración: Sea $\pi = \{p \mid C_p \notin F\}$.

Si G es un F' -grupo, para cada $p \mid |G|$ es $C_p \in F'$ luego $p \in \pi$.

Recíprocamente, sea G un π -grupo y $S \leq G$. Supongamos $S^F \neq S$ entonces S/S^F es un F -grupo resoluble. Si $p \mid |S/S^F|$ existe un p -factor principal que es F -grupo, por ser F cerrada para normales. Luego $C_p \in F$. Contradicción, pues $C_p \notin F$. Luego G es F' -grupo.//

Si F es una formación saturada y cerrada para subgrupos normales y G es un grupo F -resoluble, es inmediato de la definición de grupo resoluble y de grupo F -separable que G es precisamente un grupo π -resoluble siendo $\pi = \{p \mid C_p \in F\}$ y por tanto pueden ser aplicados al mismo todos los resultados de la teoría de grupos π -resolubles, en especial los concernientes a existencia y conjugación de los π -subgrupos de Hall ([13], pág. 660).

Ahora bien, como quiera que F no es necesariamente extensible, un π -subgrupo de Hall de G no tiene por qué ser F -subgrupo. Por otra parte, un F -subgrupo de G , a pesar de ser π -subgrupo (como se ve aplicando (1.4) y (1.3.2))), no es necesariamente de Hall. Como dos π -subgrupos no de Hall pueden no ser conjugados, en principio dos F -subgrupos no son conjugados.

Visto a la luz de la teoría de grupos π -resolubles, lo que sigue va a ser la demostración de la existencia de una clase conjugada de π -subgrupos, que no precisan ser de Hall. Dicha clase es el conjunto de F -envolturas del grupo.

Los grupos π -resolubles desde el punto de vista de ciertas formaciones, han sido estudiados por Lausch en ([15] y [16]). Los resultados aquí expuestos tienen naturaleza distinta.

Como el método a seguir es realmente impuesto por F y no por π , creemos que debemos considerar los grupos F -resolubles como tales y no como π -resolubles.

Notar que el estudio de un grupo G a través de una formación F es relativo a su estructura normal mientras que a través de un conjunto π de números primos es de tipo aritmético.

(1.6) **Lema**

Sea F saturada. Si $G^f \in F'$ entonces el grupo G posee F -envolturas.

Demostración: Como $G/G^f \in F$ y F es saturada, existen $H \in F$ tal que $G = G^f H$. Veremos que H es F -envoltura de G :

Sea $H \leq U \leq G$ y $U/U^f \in F$. Entonces:

$$G/G^f = UG^f/G^f \cong U/U \cap G^f \in F$$

luego $U^f \leq U \cap G^f \leq G^f$. Se sigue que $U^f \in F'$. De $U/U^f \in F$ se sigue la existencia de $K \in F$ tal que $U = U^f K$. Ahora bien $U^f \cap K = 1$ pues $U^f \cap K \leq U^f \in F'$ y $U^f \cap K \trianglelefteq K \in F$ y F es cerrada para subgrupos normales. Así pues, se tiene:

$$U = U^f K = (U \cap G^f) K, \text{ y}$$

$$|U| = |U^f| |K| = |U \cap G^f| |K|$$

pues $(U \cap G^f) \cap K = 1$. Luego $|U^f| = |U \cap G^f|$, de donde $U^f = U \cap G^f$. Por otra parte, de $H \leq U \leq HG^f = G$ se sigue que:

$$U = G^f H \cap U = (G^f \cap U) H = U^f H$$

Luego H es F -envoltura de G .//

(1.7) **Teorema**

Si G es F -resoluble y F es saturada, entonces G posee F -envolturas y son conjugadas.

Demostración: Probaremos en primer lugar la existencia.

Sea G un contraejemplo minimal. Podemos suponer $G \notin F$. Sea N un subgrupo normal minimal de G . Entonces $|G/N| < |G|$ y G/N es F -resoluble, por tanto posee una F -envoltura F/N . Pueden ocurrir dos casos:

1.º $G/N \notin F$, luego $F < G$ y como por (1.4) F es F -resoluble, F posee una F -envoltura \tilde{F} y en virtud de (I. 1.5 c)) \tilde{F} es F -envoltura de G .

2.º Para todo normal minimal N de G es $G/N \in F$. Entonces G/N es F -grupo resoluble. Por otra parte, el normal minimal N de G es único, ya que $G \notin F$. Luego $N = G^f$. Pero de (1.3(2)) se sigue que N es F' -grupo o F -grupo resoluble. Si N es F' -grupo, G posee F -envoltura por (1.6). Si N es resoluble, también lo es G y la tesis se sigue del teorema de Gaschütz (v. [13] Satz 7.11, pág. 700). Es de notar que en este último caso, las F -envolturas coinciden con los complementos de G^f (v. [13] Hilfssatz, pág. 698).

Probaremos la conjugación por inducción sobre $|G|$.

Sean F_1 y F_2 F -envolturas de G , supongamos que existe $M \trianglelefteq G$ tal que $F_1 M < G$ o $F_2 M < G$. en tal caso $F_2 M/M$ y $F_1 M/M$ son F -envolturas de G/M por (I. 1.5.b)). Por la hipótesis de inducción, son conjugadas en G/M , luego existe $g \in G$ tal que $(F_1 M)^g = F_2 M$, entonces $F_1^g \leq F_2 M < G$ y como F_1^g y F_2 son F -envolturas de $F_2 M$, son conjugadas en $F_2 M$, luego son conjugadas en G .

Si para todo $M \trianglelefteq G$ es $F_1 M = F_2 M = G$, entonces

$$F_1 M/M \cong F_1/F_1 \cap M \in F;$$

se sigue que $M \geq G^f$. Por tanto si $G \notin F$, G^f es subgrupo normal minimal único. Caben dos casos:

1.º $G^f \in F$, entonces G^f es resoluble (v. 1. 3. (2)) y como G/G^f es también resoluble, G lo es y F_1 y F_2 son conjugadas (v. [13] 7.11 Satz, pág. 702).

2.º Sea $G^f \in F'$. Si $p \mid |G/G^f|$, entonces $C_p \in F$ pues G/G^f es resoluble y F -grupo (F es cerrada para subgrupos normales). Puesto que $C_p \in F$, $p \mid |G^f|$. Luego F_1 y F_2 son π -sub-

grupos de Hall de G , el cual es π -resoluble con $\pi = \{p \mid C_p \in F\}$, por tanto F_1 y F_2 son conjugadas en G .

Teniendo en cuenta que la conjugada de una F -envoltura es también F -envoltura, el conjunto de F -envolturas de grupo F -resoluble es una clase de conjugación.//

§ 2. F -RESOLUBILIDAD. EXISTENCIA DE INYECTORES

En este párrafo será una formación de Fitting. Son válidos, en particular, los resultados sobre F -resolubilidad obtenidos en el párrafo anterior.

(2.1) Definición

Dado un grupo G , un subgrupo H de G se dirá F -maximal si $H \in F$ y ningún subgrupo de G conteniendo propiamente a H es F -grupo.

(2.2) Definición

Dado un grupo G , V es un F -inyector de G cuando V es subgrupo de G y $N \cap V$ es F -maximal en N para cada $N \trianglelefteq G$.

(2.3) Lema

Sea G F -resoluble, G/N nilpotente, W F -maximal en N y sean V_1 y V_2 F -maximales en G conteniendo a W . Entonces V_1 y V_2 son conjugados en G .

Demostración: Por la F -maximalidad de W en N y el carácter cerrado para normales de F resulta $W = N \cap V_i$; en efecto, $W \leq N \cap V_i$ y como $N \cap V_i \trianglelefteq V_i$, $N \cap V_i \in F$, por F -maximalidad de W vale la igualdad. Por tanto $V_1, V_2 \leq N_G(W)$. $N_G(W)$ es F -resoluble y tomando $N^* = N \cap N_G(W)$ se mantiene el enunciado para $G = N_G(W)$.

Por ser G F -resoluble, es π -resoluble con $\pi = \{p \mid C_p \in F\}$. Por tanto G posee π -subgrupos de Hall, los cuales son conjugados, además son resolubles.

Por otra parte V_1 y V_2 son F -resolubles y F -grupos, luego son resolubles y en consecuencia π -grupos. De ahí que existan H_1 y H_2 π -subgrupos de Hall de G tales que $V_1 \leq H_1$ y $V_2 \leq H_2$. Por ser H_1 y H_2 conjugados, existe $g \in G$ tal que $H_2^g = H_1$. Por tanto, $V_1 \leq H_1$ y $V_2^g \leq H_2^g = H_1$.

Como $W \trianglelefteq G$, $W^g = W$, luego $W \leq V_1 \cap V_2^g$.

La situación es ahora como sigue:

$$H_1 \text{ es resoluble, } H_1 \cap N \trianglelefteq H_1$$

y

$$H_1/H_1 \cap N \cong H_1 N/N \leq G/N$$

luego $H_1/H_1 \cap N$ es nilpotente. W es F -maximal en $N \cap H_1$, V_1 y V_2^g son F -maximales en H_1 conteniendo a W . En virtud de ([8] lema, pág. 337) V_1 y V_2^g son conjugados en H_1 . Luego V_1 y V_2 son conjugados en G .//

(2.4) Teorema

Si G es F -resoluble, G posee F -inyectores y todos son conjugados.

Demostración: El teorema vale evidentemente si $|G| = 1$. Supongamos $|G| \neq 1$, y el teorema demostrado para todo grupo de orden menor que G . En particular, para cada $N \triangleleft G$. Pueden ocurrir dos casos:

1.º $G^{F'} \not\cong G$. Entonces $G^{F'}$ posee un F -inyector R y dos inyectores son conjugados. Por tanto para todo $H \trianglelefteq G^{F'}$ es $H \cap R$, F -maximal en H . Sea $N \trianglelefteq G$, no contenido en $G^{F'}$. Si $N \cap R$ no fuese F -maximal en N , existiría F , F -maximal en N tal que $N \cap R < F$. Pero ya que en virtud de (I. 2.4) $G^{F'}$, contiene a todo F -subgrupo de G , es $F \leq G^{F'}$ y se tiene:

$$N \cap G^{F'} \trianglelefteq G^{F'}$$

luego $R \cap (N \cap G^{F'})$ es F -maximal en $G^{F'} \cap N$, y

$$R \cap (N \cap G^{F'}) = R \cap N < F \leq G^{F'} \cap N$$

y $(R \cap N)$ no sería F -maximal en $G^{F'} \cap N$, lo cual es una contradicción, luego $(R \cap N)$ es F -maximal en N y de ahí se sigue que R es F -inyector de G .

La conjugación en $G^{F'}$ implica trivialmente la conjugación en G .

2.º Si $G^{F'} = G$, como G es F -separable, se sigue que $G^F \neq G$.

Puesto que G/G^F es resoluble, existe $M \triangleleft G$ tal que G/M es nilpotente.

Sea R un F -inyector de M , existente por inducción. Sea V F -maximal en G con $R \leq V$. Probaremos que V es F -inyector de G y para ello que $G^* \cap V$ es F -inyector de cada G^* , normal maximal de G ; pues V es F -maximal en G y todo subgrupo propio subnormal de G es subgrupo subnormal de algún normal maximal de G . Pongamos $N = G^* \cap M$; evidentemente G/N es nilpotente. Sea V^* un F -inyector de G^* existente por inducción. Entonces llamemos W a $N \cap V = N \cap R$; W y $N \cap V^*$ son F -inyectores de N . Por inducción W y $N \cap V^*$ son conjugados en N y por tanto $W = V^{*n}$ con $n \in N$. (podemos suponer $V^* = V^{*n}$). Sea \tilde{V} F -maximal en G conteniendo a V^* . Tenemos, en consecuencia, dos F -maximales V y \tilde{V} en G conteniendo a W , el cual es F -maximal en N y G/N es nilpotente. En virtud de (2.3) existe $g \in G$ tal que $V^g = \tilde{V}$. Por tanto se tiene:

$$(V \cap G^*)^g = V^g \cap G^* = V^*$$

luego $V \cap G^*$ es F -inyector de G^* por ser conjugado de V^* en el automorfismo (no interno) de G^* inducido por $g \in G$.

Queda por probar que dos F -inyectores son conjugados. Sean V_1 y V_2 F -inyectores de G . Entonces, $V_1 \cap G^*$ y $V_2 \cap G^*$ son F -inyectores de G^* , suponiendo a éste normal maximal de G . Por la hipótesis de inducción $(V_1 \cap G^*)$ y $(V_2 \cap G^*)$ son conjugados en G^* ; podemos suponer por tanto, que mediante una adecuada transformación por conjugación, es

$$(G^* \cap V_1) = (G^* \cap V_2)$$

Como G^* es maximal y $G^F = G$, G/G^* es nilpotente. La situación es pues la siguiente:

$G^* \cap V_i$ es F -maximal en G^* , G/G^* es nilpotente (G es F -resoluble) y V_1 y V_2 F -maximales en G conteniendo a $G^* \cap V_i$. En virtud de (2.3) V_1 y V_2 son conjugados en G . //

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección del Catedrático de la misma don Juan Sancho San Román, a quien queremos expresar aquí nuestro más sincero agradecimiento por su continua orientación y ayuda.

También queremos hacer constar nuestro reconocimiento a todos nuestros profesores y compañeros cuyos consejos y estímulo nos han sido muy valiosos

BIBLIOGRAFIA

- [1] BEIDLEMAN, J. C.: *Formations and π -closure in finite Groups*; *Compositio Math.*, **23**, (1971), 347-356.
- [2] BEIDLEMAN-BREWSTER: *Formations of finite π -closed Groups I*; *Bolletino del U. M. I.* (4) **4**, (1971), 563-575.
- [3] —: *Formations of finite π -closed Groups II*; *Bolletino del U. M. I.* (4) (1971), 651-657.
- [4] —: *Closure and dispersion of finite Groups*; *Arch. Math. (Basel)*, **20** (1969), 459-470.
- [5] BREWSTER, B.: *F-projectors in finite π -solvable Groups*; *Arch. Math. (Basel)*, **23** (1972), 133-138.
- [6] CUNIHING, S. A.: *On π -properties of finite Groups*; *A. M. S. Translations, Series one*, **1** (1962), 439-469.
- [7] ENGUEHARD, M.: *Groupe de Fitting au-dessus de π et groupe de Frattini au-dessus de π dans un groupe fini*; *C. R. Acad. Sci. Paris*, 268-Serie A (1969), 789-791.
- [8] FISCHER-GASCHUTZ-HARTLEY: *Injektoren endlicher auflösbarer Gruppen*; *Math. Z.* **102** (1967), 337-339.
- [9] GORENSTEIN, D.: *Finite Groups*; Harper-Row, New York, 1968.
- [10] GORENSTEIN-WALTER: *The π -layer of a finite Group*; *Illinois J. Math.*, **15** (1971), 555-564.
- [11] HAWKES, T. O.: *On Fitting formations*; *Math. Z.*, **117** (1970), 177-182.
- [12] HIGMAN-POWELL (Ed.): *Finite simple Groups*; Academic Press, New York (1971).
- [13] HUPPERT, B.: *Endliche Gruppen I*; Springer-Verlag, Berlin (1967).
- [14] HUPPERT, B.: *Monomiale Darstellung endlicher Gruppen*; *Nagoya Math. J.*, **6** (1953), 93-94.
- [15] LAUSCH, H.: *Formations of π -soluble Groups*; *J. Austral. Math. Soc.*, **10** (1969), 241-250.
- [16] LAUSCH, H.: *Formations of Groups and π -descomposability*; *Proc. Amer. Math. Soc.*, **20** (1969), 203-206.
- [17] MANN, A.: *Injectors and normal subgroups of finite Groups*; *Israel J. Math.*, **9** (1971), 554-558.
- [18] PÉREZ MONASOR-TORRES: *Two properties on saturated classes of finite Groups*; *Rev. Mat. Hisp.-Amer.*, 4.ª serie, **XXXII** (1972), 52-57.
- [19] SCOTT, W.: *Group Theory*; Prentice Hall, Londres (1964).
- [20] TORRES, M.: *Sobre los grupos finitos π -separables*; *Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza*, serie 2.ª, **XXVI** (1971), 429-459.

DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

P O R

R. ALCALÁ y J. FERNÁNDEZ GARCÍA

Departamento de Física Fundamental, Universidad de Zaragoza (España)

Summary

The Co(II) acetate crystallizes in the orthorhombic space group Pbcn, with the unit cell dimensions $a = 17.67$, $b = 22.22$, $c = 8.26$ Å and have $Z = 20$. The structure was solved by the heavy atom method and has been refined by least squares procedures to $R = 0.096$, for 1041 reflexions measured. There are three types of Co atoms, all octahedrally coordinaty.

The Fe(II) acetate is isostructural with the Co(II) acetate, and have $a = 18.27$, $b = 22.24$, $c = 8.26$ Å.

Introducción

El comportamiento magnético anómalo del acetato de Cu(II) hidratado ha motivado, en consecuencia, una serie de estudios^{1,2,3,4)} realizados sobre compuestos similares, orientados principalmente al conocimiento de sus propiedades magnéticas.

En esta línea se realizaron las determinaciones de las estructuras cristalinas de los acetatos hidratados de Ni(II) y Co(II)⁵⁾, encontrándose que en vez de presentar una distribución en «clusters» de los iones magnéticos, análoga a la del acetato de Cu(II), dichos inones magnéticos presentaban unos entornos locales que recordaban a los de los cloruros hidratados de los mismos iones^{6,7)}.

Como en estos cloruros se había encontrado una interacción de intercambio bastante intensa que daba origen a la aparición de antiferromagnetismo por debajo de 5.3°K y 2.3°K respectivamente, siendo la trayectoria $M^{++} - Cl^- - Cl^- - M^{++}$ la vía más probable para el acoplamiento indirecto entre los iones M^{++} , se pensó que los acetatos de Ni y Co antes citados podían presentar el mismo tipo de comportamiento, verificándose la interacción a través de los iones O^{--} .

No obstante, la medida de sus susceptibilidades magnéticas no reveló ningún tipo de anomalía para el acetato de Ni(II), apareciendo en la sal de Co(II) un pico en la susceptibilidad, pero con un nuevo aumento de la misma al disminuir la temperatura, lo cual no puede explicarse mediante mecanismos cooperativos.

A la vista de estos resultados se pensó en la posibilidad de que al disminuir la dilución de los iones magnéticos manteniendo las trayectorias de O^{--} pudiesen aparecer fenómenos cooperativos.

Con este fin se comenzó el estudio de los acetatos anhidros de Ni(II), Co(II) y Fe(II) ya que en ellos, debido a la ausencia de las moléculas de agua y a la conservación del resto de los átomos constituyentes, se esperaba que se cumpliese la doble condición de una menor dilución y de un mantenimiento de las trayectorias vía O^{--} .

Entre los estudios a realizar con estos compuestos ocupa un lugar primordial la determinación de sus estructuras cristalinas, como base para cualquier conclusión que quiera derivarse con respecto a las causas de su comportamiento magnético.

En la presente memoria se da cuenta de la determinación de la estructura cristalina de dos de estos tres compuestos, no habiéndose podido realizar la del tercero, aunque los difractogramas obtenidos inducen a pensar que sea isoestructural con las dos ya determinadas, debido a la dificultad para obtener monocristales.

Pasaremos a continuación a describir los procesos fundamentales que se han llevado a cabo a lo largo de dicha determinación.

Estudio preliminar del acetato de cobalto

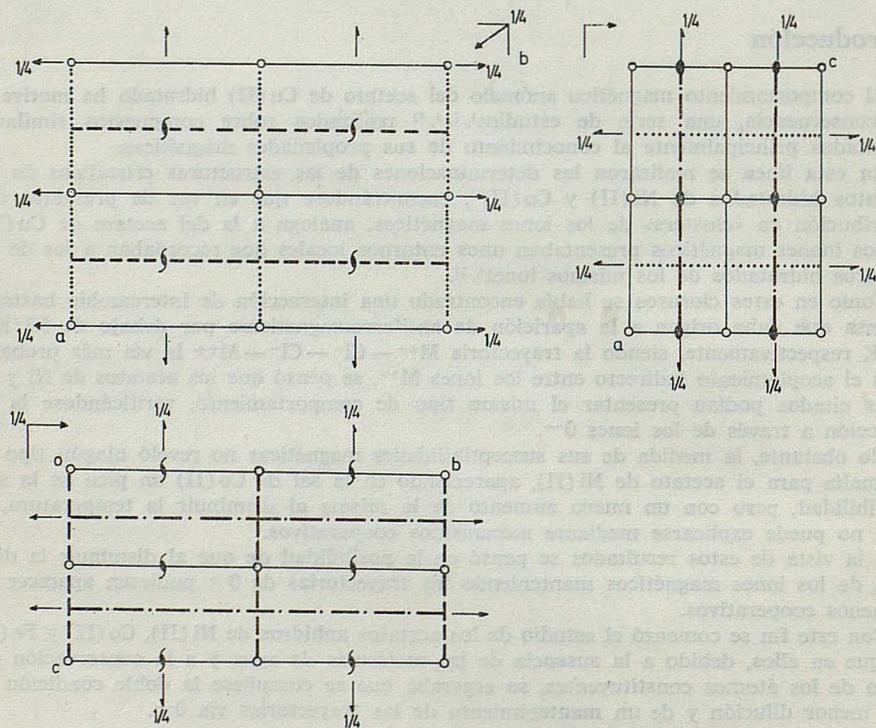
Para la realización de la estructura, se escogió la radiación K_{α} del Fe, puesto que entre las comercialmente accesibles, era la que ofrecía un mejor compromiso entre el coeficiente de absorción y la separación de los distintos niveles.

Los cristales fueron proporcionados por M. A. Navarro y presentaban el aspecto de largas láminas transparentes de color rosado.

Para la determinación de la estructura se utilizaron dos monocristales, que verificaban que $\mu t < 0.5$, siendo μ el coeficiente de absorción lineal y t el espesor del monocristal; con lo que se consideró innecesario realizar correcciones de absorción.

De la simetría presentada por los diagramas oscilatorios y Weisemberg se dedujo que el acetato de cobalto cristalizaba en el sistema ortorrómbico, y mediante el estudio de las extinciones sistemáticas correspondientes a este compuesto se concluyó que pertenecía al grupo especial $Pbcn$ ⁸⁾.

FIG. 1



ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

En la Fig. 1 se representan los elementos de simetría de dicho grupo especial, vistos desde cada uno de los ejes.

Los constantes de celdilla se obtuvieron mediante los diagramas de Weisemberg correspondientes al ecuador, obteniéndose los valores:

$$a = 17.67 \text{ \AA.}$$

$$b = 22.22 \text{ \AA.}$$

$$c = 8.26 \text{ \AA.}$$

A continuación se procedió a la obtención del número de moléculas existentes en la celdilla elemental, para lo cual era preciso conocer la densidad del acetato de cobalto, la cual se obtuvo por el método picnométrico, empleando como líquido ortodichlorobenceno. El valor obtenido a 20°C fue:

$$\rho = 1.876 \pm 0.007 \text{ gr/cm}^3$$

Conocida la densidad puede calcularse el número de moléculas existente en la celdilla elemental, mediante la expresión

$$N = \frac{a b c \rho}{P_m 1.666 \cdot 10^{-24}}$$

siendo P_m el peso molecular de la sustancia, estando a , b , c , expresados en cm y ρ en gr/cm^3 .

Teniendo en cuenta que el peso molecular del acetato de cobalto es $P_m = 176.9$ resulta.

$$N = 20.63$$

Como en nuestro caso (grupo espacial $Pbcn$) los átomos situados en posición general presentan ocho posiciones equivalentes, mientras que los situados en posición especial tienen únicamente cuatro, es evidente que el número de moléculas por celdilla, debía ser 20 ó 24. Nuevas medidas realizadas de a , b , c y ρ condujeron a los mismos resultados; por lo que llegamos a la conclusión de que el número de moléculas por celdilla elemental debía ser 20.

Posteriormente y por las razones que más adelante se expondrán, se llegó a la conclusión de que la fórmula correspondiente al compuesto no era $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ sino $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_{2.2/5} \text{H}_2\text{O}$; donde las moléculas de agua que aparecen no son ligadas sino libres.

En estas condiciones el peso molecular del $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_{2.2/5} \text{H}_2\text{O}$ resulta ser $P_m = 184.23$, con lo que el número de moléculas por celdilla, resulta ser

$$N = 19.81$$

Valor que está en buena concordancia con el de 20 moléculas por celdilla unidad.

La densidad roentgenográfica resulta ser

$$\rho = \frac{N \times P_m \times 1.666 \times 10^{-24}}{a b c}$$

y en nuestro caso:

$$\rho = 1.894$$

lo que supone un error del 0.9 % respecto a la densidad medida.

La densidad roentgenográfica del $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ es:

$$\rho = 1.818$$

Seguidamente se procedió a la obtención de las intensidades de difracción, para lo que se empleó el método de equiinclinación de Weisemberg con película múltiple y mecanismo integrador de Wiebinga, realizándose la medida de las intensidades mediante un microdensitómetro de doble haz.

Dichas intensidades se redujeron previamente a la primera de las placas, pasándose seguidamente a corregirlas de los factores de Lorentz y polarización.

Una vez realizadas ambas correcciones, era necesario expresar las intensidades correspondientes a los distintos niveles, en una escala común, para lo que se utilizó el procedimiento de los diagramas cruzados, obteniéndose 1041 reflexiones independientes, con las que se procedió a determinar la estructura.

Determinación de la estructura

La estructura se ha resuelto, utilizando el método del átomo pesado. Para ello se realizó una síntesis de Patterson con las intensidades observadas, la cual se interpretó mediante las secciones Harker correspondientes al grupo espacial Pbcn, obteniéndose un conjunto constituido por tres átomos de cobalto, que era el único que interpretaba los máximos de mayor intensidad. Sin embargo este conjunto de átomos tenía otros equivalentes, debido al hecho de que el grupo especial Pbcn deja libertad en la elección de origen, y en consecuencia, fijado el origen mediante uno de los átomos de cobalto, es necesario conservar la elección para los otros dos. Ello condujo en consecuencia, a 16 posibles conjuntos de átomos de cobalto, entre los cuales se seleccionó el que proporcionó un mejor factor de acuerdo $R = 0.418$, siendo además las distancias Co—Co químicamente razonables.

Con las fases suministradas por este conjunto de átomos, se realizó una síntesis de Fourier, de la que se obtuvieron nueve átomos de oxígeno. La realización de otras dos nuevas síntesis de Fourier, situó en sus posiciones a todos los átomos existentes en la estructura, mostrando además la última de ellas un notable grado de refinamiento. Un cálculo de factores de estructura realizado, condujo a un factor de acuerdo de $R = 0.158$.

Sin embargo se observó que un máximo no interpretado en las anteriores síntesis de Fourier, y que aparecía en ellas con altura similar a la de los átomos de carbono, había aumentado su intensidad, lo que parecía corresponder a la presencia real de un átomo en dicha posición, la cual estaba muy alejada de la ocupada por el resto de los átomos en la celdilla, ya que estaba situada muy próxima a la parte central de un hueco de dimensiones $9 \times 6.5 \text{ \AA}$ en el plano ab, y que atravesaba la celdilla en la dirección del eje c. La interpretación de este pico fue soslayada de momento, en espera de que un posterior refinamiento hiciese disminuir su intensidad.

A continuación se procedió a refinar la estructura, utilizando el procedimiento de mínimos cuadrados, antes de lo cual se eliminó la reflexión 020, que presentaba extinción secundaria. Se realizó un refinamiento isotrópico de tres ciclos que condujo a un factor de acuerdo $R = 0.136$.

Seguidamente, con las coordenadas y parámetros térmicos obtenidos en el refinamiento isotrópico se realizó un refinamiento anisotrópico por mínimos cuadrados, que condujo al cabo de dos ciclos, a un factor de acuerdo $R = 0.130$, observándose grandes variaciones en los factores de temperatura de algunos de los átomos.

El hecho de que el refinamiento no se pudiera realizar de una forma totalmente satisfactoria, era un indicio de que el modelo propuesto no se ajustaba de manera total a la realidad. Ello unido a que el último Fourier realizado presentaba un pico, ya mencionado, que no había sido interpretado; nos llevó a considerar la posible existencia de un átomo en dicha posición, el cual debido al proceso utilizado en la obtención y manipulación de los cristales, únicamente podía ser agua, introducida en los canales existentes en la estructura; mejorando además con esta hipótesis, según hemos visto, el acuerdo entre las densidades roentgenográfica y experimental. En consecuencia se volvió

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

a realizar un cálculo con las coordenadas obtenidas del último Fourier, introduciendo además el átomo de oxígeno mencionado. En estas condiciones el factor de acuerdo bajó de $R = 0.158$ (que era el existente antes de introducir este átomo), a $R = 0.145$. Esta mejora en el factor de acuerdo en un momento avanzado de resolución de la estructura, confirmaba en principio la existencia real de dicho oxígeno.

En consecuencia se realizaron tres ciclos de mínimos cuadrados isotrópicos introduciendo este átomo, bajando el factor de acuerdo a $R = 0.111$, y resultando agotado en ellos el refinamiento. Se observó que el último oxígeno introducido presentaba un factor de temperatura muy elevado $B = 7.27$, mucho mayor que el correspondiente a los restantes oxígenos, lo que se podía interpretar mediante unas fuerzas de ligadura muy débiles, o con la posibilidad de una ocupación estadística de la posición correspondiente a este oxígeno.

En consecuencia se realizaron tres ciclos de mínimos cuadrados anisotrópicos con matriz completa, dejando como parámetro variable al factor de ocupación correspondiente al último átomo de oxígeno. Se obtuvo un factor de acuerdo $R = 0.096$, resultando agotado el refinamiento. Se observó que el factor de ocupación dejado variable, se ajustaba al valor 1 (más exactamente tomaba el valor 1.0058), lo que indicaba la ocupación completa de todas las posiciones relacionadas por simetría con el átomo de oxígeno correspondiente a la molécula de agua.

Se realizaron análisis de carbono hidrógeno de la sustancia, que no ofrecían suficiente precisión para determinar la presencia de agua en la estructura.

Por ello se consideró que bastaban los diversos hechos cristalográficos enumerados, para poder asegurar dicha presencia.

TABLA I

Coordenadas atómicas. Desviaciones standard, entre paréntesis, multiplicadas por 10^4

Atomo	x/a	y/b	z/c
Co ₁	0	0.1475 (3)	0.25
Co ₂	0.1768 (2)	0.1792 (2)	0.3383 (5)
Co ₃	0.2025 (2)	0.3041 (2)	0.5220 (5)
O ₁	0.0399 (9)	0.0803 (8)	0.3960 (21)
O ₂	0.1096 (10)	0.1526 (7)	0.1372 (18)
O ₃	0.0633 (9)	0.2107 (7)	0.3980 (19)
O ₄	0.1594 (10)	0.1014 (7)	0.4495 (20)
O ₅	0.2797 (9)	0.1484 (8)	0.2401 (21)
O ₆	0.2356 (10)	0.2173 (7)	0.5483 (19)
O ₇	0.1926 (9)	0.2693 (7)	0.2711 (18)
O ₈	0.0970 (11)	0.2820 (10)	0.5670 (24)
O ₉	0.1665 (10)	0.3953 (8)	0.5374 (21)
O ₁₀	0.3029 (10)	0.3326 (9)	0.4416 (21)
O ₁₁	0.0190 (16)	0.4480 (12)	0.4182 (38)
C ₁	0.1015 (14)	0.0686 (11)	0.4581 (31)
C ₂	0.1105 (16)	0.0106 (12)	0.5500 (36)
C ₃	0.0472 (13)	0.2583 (10)	0.4802 (32)
C ₄	-0.0324 (16)	0.2824 (14)	0.4834 (46)
C ₅	0.2747 (12)	0.1970 (12)	0.6572 (33)
C ₆	0.3055 (15)	0.1327 (10)	0.6570 (34)
C ₇	0.1940 (17)	0.3990 (11)	0.6789 (37)
C ₈	0.1896 (19)	0.4580 (11)	0.7776 (33)
C ₉	0.3690 (14)	0.3460 (11)	0.4948 (29)
C ₁₀	0.4257 (15)	0.3612 (14)	0.3529 (29)

Con las coordenadas obtenidas en el refinamiento anisotrópico se calcularon las distancias y ángulos de enlace, así como los planos medios correspondientes a varios grupos de átomos, y se dio por terminada la determinación de la estructura.

Los valores de las coordenadas de los átomos y de sus parámetros térmicos, todos ellos con sus desviaciones standard se dan en las Tablas I, II.

TABLA II

Parámetros térmicos anisotrópicos con desviaciones standard entre paréntesis

Atomo	$10^5 \beta_{11}$	$10^5 \beta_{22}$	$10^5 \beta_{33}$	$10^5 \beta_{12}$	$10^5 \beta_{13}$	$10^5 \beta_{23}$
Co ₁	125 (22)	83 (13)	585 (89)	0	-17 (40)	0
Co ₂	125 (14)	76 (8)	481 (57)	-10 (10)	-48 (27)	21 (21)
Co ₃	113 (14)	98 (8)	550 (65)	-17 (9)	-23 (27)	19 (21)
O ₁	108 (68)	67 (42)	442 (320)	-13 (45)	29 (126)	-13 (92)
O ₂	130 (69)	94 (39)	-250 (241)	-29 (41)	230 (111)	-167 (92)
O ₃	100 (65)	21 (36)	147 (257)	6 (41)	47 (112)	-46 (81)
O ₄	112 (72)	81 (40)	403 (298)	-39 (44)	-72 (119)	88 (96)
O ₅	71 (67)	103 (43)	391 (262)	-45 (47)	12 (122)	-125 (100)
O ₆	110 (66)	50 (38)	93 (247)	20 (41)	165 (117)	-106 (87)
O ₇	61 (64)	92 (38)	-26 (25)	-65 (42)	-214 (110)	35 (83)
O ₈	84 (74)	256 (63)	894 (377)	-118 (57)	-141 (141)	105 (130)
O ₉	127 (71)	179 (50)	284 (284)	17 (48)	174 (128)	-30 (110)
O ₁₀	83 (77)	254 (60)	432 (305)	19 (53)	134 (132)	108 (108)
O ₁₁	552 (148)	342 (83)	3083 (731)	182 (90)	-367 (278)	178 (207)
C ₁	66 (99)	72 (59)	270 (466)	-12 (67)	48 (184)	87 (139)
C ₂	296 (136)	92 (75)	1110 (598)	-24 (80)	370 (236)	-145 (172)
C ₃	124 (95)	68 (62)	609 (473)	-15 (61)	190 (197)	205 (164)
C ₄	98 (112)	246 (92)	2495 (861)	-27 (82)	-223 (269)	724 (260)
C ₅	-48 (87)	152 (70)	910 (517)	-131 (68)	-259 (195)	162 (191)
C ₆	207 (127)	20 (52)	998 (508)	90 (64)	-39 (237)	63 (147)
C ₇	321 (146)	-17 (52)	1534 (652)	27 (72)	-521 (270)	-37 (160)
C ₈	423 (157)	51 (60)	833 (502)	86 (81)	48 (244)	343 (149)
C ₉	64 (106)	89 (60)	837 (557)	61 (65)	168 (221)	18 (161)
C ₁₀	107 (116)	300 (89)	-187 (364)	-85 (84)	-101 (190)	59 (173)

Una representación de la estructura sobre su proyección en el plano O X Y se da en la Fig. 2.

Los factores de estructura observados y calculados se reseñan en la Tabla III y las distancias de enlace, con sus desviaciones standard en la Tabla IV.

En la Tabla II, se observa que algunos de los parámetros térmicos de los átomos existentes en la estructura, presentan valores negativos; lo cual carece de sentido físico. Sin embargo, este hecho se observa con frecuencia en la bibliografía⁹⁻¹²⁾, y ocurre siempre en compuestos que poseen pequeñas vibraciones térmicas y un coeficiente de absorción lineal relativamente grande, en consecuencia como las pendientes de las funciones de absorción y factor de temperatura tienen signos distintos, el primer efecto domina sobre el segundo y por lo tanto como el refinamiento de mínimos cuadrados corrige conjuntamente ambos efectos, resultando la pendiente de la función suma negativa, identificándose en el refinamiento esta pendiente negativa con valores de los parámetros térmicos menores que cero.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

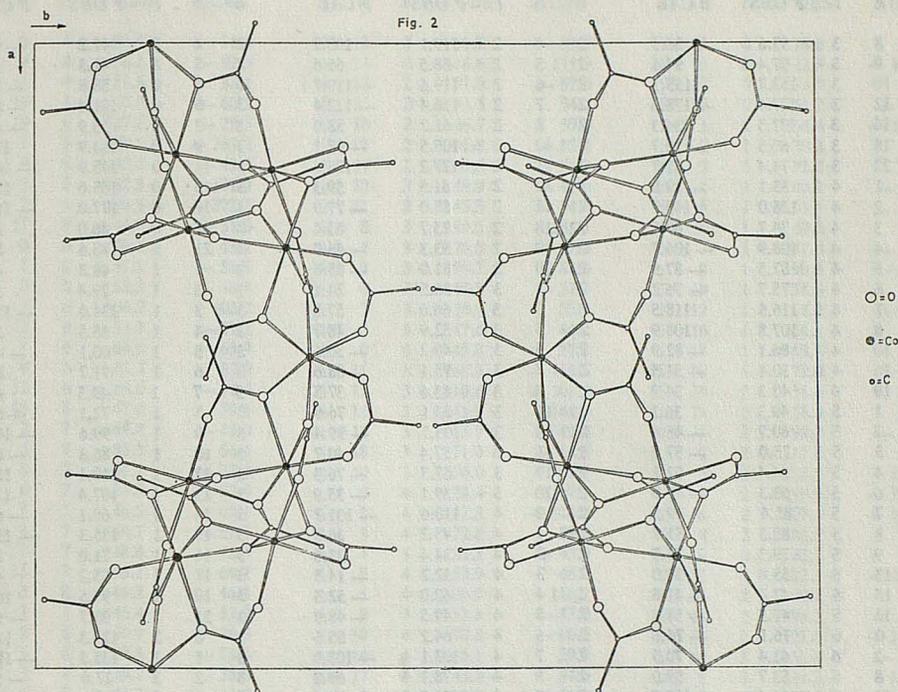


TABLA III

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL
0	4	0	129.6	-161.8	0	2	5	77.3	-72.0	1	1	1	178.7	-207.9
0	6	0	184.4	222.1	0	4	5	75.5	-70.7	1	2	1	75.4	-88.4
0	8	0	193.3	-238.0	0	6	5	94.8	92.8	1	4	1	129.8	143.8
0	10	0	103.7	97.8	0	10	5	81.7	-85.5	1	5	1	68.5	83.0
0	18	0	57.5	-56.4	0	14	5	86.6	85.5	1	7	1	59.1	-75.0
0	20	0	75.1	76.6	0	16	5	116.3	-131.7	1	11	1	87.7	88.9
0	2	1	269.5	-349.1	0	18	5	97.1	104.3	1	12	1	46.4	-38.7
0	4	1	117.6	147.1	0	0	6	81.9	73.1	1	14	1	50.9	60.3
0	8	1	117.3	-121.0	0	2	6	92.2	-94.7	1	16	1	54.1	-54.7
0	10	1	159.6	160.6	0	6	6	98.1	107.5	1	18	1	74.3	66.7
0	18	1	56.4	50.3	0	8	6	113.3	-122.1	1	22	1	72.8	-86.3
0	0	2	219.6	229.0	0	10	6	95.0	104.0	1	0	2	37.8	36.4
0	2	2	93.6	-97.1	0	14	6	111.6	-119.0	1	3	2	159.4	166.6
0	4	2	152.0	167.8	0	6	7	68.0	-71.1	1	5	2	94.2	-90.9
0	6	2	127.6	-135.6	0	8	7	59.9	69.2	1	6	2	65.8	70.1
0	8	2	137.9	-134.2	0	10	7	71.1	82.0	1	8	2	124.7	-122.6
0	10	2	256.9	274.5	0	12	7	131.2	-148.4	1	10	2	58.9	-34.7
0	12	2	76.5	-82.4	0	0	8	51.5	50.5	1	11	2	52.3	42.2
0	20	2	49.7	45.5	0	2	8	46.0	-40.2	1	12	2	113.3	109.8
0	6	3	111.0	-113.4	0	6	8	34.7	48.0	1	14	2	110.2	-113.9
0	8	3	261.1	279.8	1	3	0	150.6	-196.2	1	20	2	79.5	-79.5
0	12	3	120.1	-107.3	1	5	0	48.8	-46.8	1	21	2	41.3	-48.0
0	0	4	145.9	143.6	1	7	0	193.0	207.3	1	2	3	191.3	-209.3
0	2	4	77.4	-83.3	1	9	0	137.2	-151.3	1	3	3	75.9	-72.7
0	8	4	58.7	59.5	1	11	0	86.6	78.1	1	4	3	254.2	293.4
0	14	4	68.9	53.9	1	13	0	124.7	130.0	1	5	3	125.9	-125.4
0	18	4	47.4	-49.8	1	17	0	72.1	-51.8	1	6	3	169.7	-176.1

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

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F OBS</i>	<i>F CAL</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F OBS</i>	<i>F CAL</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F OBS</i>	<i>F CAL</i>
1	8	3	55.6	-38.5	2	4	2	119.1	105.9	2	4	8	41.2	-43.8
1	9	3	97.4	94.1	2	5	2	58.5	66.6	2	5	8	41.3	43.0
1	10	3	152.7	155.1	2	6	2	119.6	-119.7	3	3	0	58.8	-53.6
1	12	3	177.4	-178.6	2	7	2	116.4	-112.4	3	5	0	101.0	-84.2
1	14	3	127.5	134.3	2	8	2	61.7	53.0	3	7	0	53.9	-48.7
1	18	3	60.5	-72.7	2	10	2	105.5	-97.1	3	9	0	168.9	179.6
1	20	3	74.4	81.7	2	11	2	127.2	125.6	3	11	0	145.9	-145.7
1	1	4	33.1	-29.6	2	12	2	61.5	59.3	3	15	0	135.6	134.6
1	2	4	128.0	140.7	2	13	2	85.0	-77.0	3	17	0	177.0	-187.2
1	3	4	74.7	69.8	2	18	2	73.7	63.4	3	19	0	46.0	32.5
1	4	4	108.9	-106.7	2	19	2	53.3	-46.0	3	21	0	88.6	82.0
1	5	4	87.5	-87.9	2	20	2	81.0	-85.6	3	1	1	48.8	41.3
1	6	4	75.7	-76.2	2	1	3	36.5	24.1	3	2	1	29.4	34.7
1	7	4	116.5	118.5	2	3	3	66.0	57.8	3	3	1	134.6	-159.6
1	8	4	107.8	108.9	2	5	3	52.9	48.7	3	4	1	35.5	25.3
1	10	4	86.1	-82.9	2	6	3	40.2	-30.1	3	5	1	60.1	-40.0
1	16	4	50.4	-51.5	2	7	3	95.1	-88.6	3	6	1	91.7	89.9
1	19	4	43.3	34.9	2	8	3	43.6	37.5	3	7	1	49.5	62.1
1	1	5	49.3	36.1	2	11	3	83.1	76.5	3	8	1	72.1	-69.2
1	2	5	60.7	-46.6	2	13	3	105.7	-99.4	3	9	1	99.6	-100.3
1	3	5	75.0	-57.2	2	15	3	57.4	40.7	3	10	1	88.8	-86.2
1	4	5	64.4	51.7	2	19	3	87.5	-76.3	3	12	1	110.1	108.2
1	6	5	63.3	-41.8	2	20	3	39.1	-35.9	3	13	1	107.4	110.9
1	7	5	81.4	79.5	2	0	4	110.6	-101.2	3	14	1	69.1	-62.4
1	8	5	80.3	81.7	2	1	4	45.2	36.8	3	15	1	135.3	-130.7
1	9	5	79.3	-78.8	2	2	4	34.4	23.6	3	16	1	71.0	71.8
1	13	5	55.4	50.0	2	3	4	32.2	-14.3	3	17	1	55.2	44.0
1	15	5	47.4	-41.8	2	4	4	60.0	-52.5	3	19	1	97.5	101.3
1	16	5	47.3	-58.4	2	5	4	49.5	-48.9	3	21	1	93.7	-97.9
1	0	6	76.1	-76.6	2	6	4	64.2	55.6	3	0	2	124.3	110.2
1	2	6	61.4	70.5	2	7	4	103.1	-103.0	3	1	2	135.3	-112.1
1	8	6	53.7	59.0	2	8	4	78.9	69.2	3	2	2	27.0	-18.8
1	10	6	96.4	-115.7	2	9	4	71.2	74.2	3	3	2	32.6	-27.2
1	12	6	45.6	51.7	2	10	4	99.2	-98.7	3	5	2	103.9	118.3
1	15	6	42.2	29.3	2	11	4	67.2	-53.4	3	6	2	110.3	-99.4
1	1	7	57.9	55.8	2	12	4	69.1	68.1	3	7	2	139.1	-143.1
1	0	8	39.8	-48.9	2	17	4	64.8	-62.9	3	8	2	46.2	-34.6
1	3	8	33.5	-43.2	2	19	4	56.5	58.8	3	10	2	76.0	63.4
1	4	8	30.5	-46.7	2	1	5	80.6	67.3	3	11	2	204.1	215.6
1	6	8	41.4	41.0	2	2	5	50.7	-42.6	3	12	2	77.7	-72.5
2	4	0	57.7	33.1	2	4	5	82.4	75.0	3	13	2	199.9	-194.7
2	6	0	183.4	-183.0	2	5	5	52.8	-46.9	3	14	2	64.4	52.3
2	8	0	164.7	177.6	2	8	5	64.6	-59.8	3	15	2	81.9	80.0
2	10	0	237.6	-232.3	2	12	5	57.5	68.1	3	17	2	45.4	44.8
2	12	0	55.4	40.3	2	13	5	57.6	51.1	3	18	2	57.3	-37.8
2	14	0	178.7	176.9	2	14	5	79.3	-79.7	3	19	2	67.5	-62.0
2	16	0	93.8	-83.7	2	15	5	63.6	-56.3	3	1	3	73.2	-62.6
2	1	1	220.6	257.6	2	16	5	56.4	54.5	3	2	3	144.6	131.8
2	2	1	37.9	15.1	2	17	5	41.9	32.8	3	3	3	119.8	105.9
2	3	1	24.7	-24.1	2	0	6	166.8	-158.7	3	4	3	116.6	-106.9
2	4	1	55.7	41.2	2	1	6	59.8	42.1	3	5	3	162.0	-149.3
2	5	1	155.0	155.4	2	2	6	77.3	63.7	3	6	3	36.6	42.7
2	6	1	40.0	31.6	2	3	6	81.5	-67.0	3	8	3	68.7	54.1
2	8	1	81.6	60.5	2	4	6	68.1	50.1	3	9	3	125.7	119.5
2	9	1	221.3	-228.2	2	6	6	91.9	-93.1	3	10	3	82.0	-60.6
2	10	1	111.8	-99.4	2	8	6	120.2	115.5	3	11	3	72.1	-64.3
2	11	1	149.9	150.1	2	10	6	74.4	-68.8	3	12	3	83.5	65.8
2	12	1	139.3	149.2	2	11	6	48.3	37.4	3	14	3	89.8	-84.9
2	13	1	61.8	49.7	2	2	7	104.2	112.8	3	16	3	48.1	45.9
2	14	1	53.8	-46.5	2	4	7	79.6	-85.4	3	19	3	56.9	-48.7
2	15	1	70.1	-59.9	2	7	7	68.4	74.2	3	20	3	30.5	-29.3
2	16	1	91.1	-89.7	2	9	7	60.3	-74.7	3	0	4	81.4	73.2
2	17	1	54.7	47.6	2	10	7	42.5	-40.8	3	1	4	112.3	102.9
2	0	2	25.1	-28.9	2	12	7	36.4	43.6	3	2	4	56.6	-47.9
2	1	2	152.2	151.0	2	0	8	46.6	51.7	3	3	4	200.0	-204.7
2	2	2	76.4	74.9	2	1	8	57.3	60.6	3	5	4	146.5	144.1
2	3	2	256.3	-250.0	2	3	8	80.9	-89.0	3	6	4	43.7	-37.8

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> OBS	<i>F</i> CAL
3	8	4	81.6	-76.0	4	12	2	60.2	-61.7	5	13	0	78.0	87.3
3	9	4	96.1	-91.3	4	13	2	118.6	111.3	5	15	0	122.4	-128.4
3	11	4	51.6	37.1	4	14	2	71.0	-57.0	5	17	0	76.5	74.6
3	13	4	72.5	-60.2	4	15	2	61.5	54.1	5	21	0	61.7	-64.8
3	19	4	27.8	-29.3	4	16	2	66.7	59.9	5	1	1	166.4	-159.3
3	1	5	259.5	-263.2	4	17	2	91.8	-85.4	5	2	1	30.3	27.3
3	4	5	47.0	-41.0	4	19	2	49.5	51.4	5	3	1	71.2	64.6
3	5	5	182.3	181.0	4	20	2	49.9	-47.9	5	4	1	40.7	-19.0
3	7	5	196.3	-202.2	4	21	2	45.5	-54.8	5	5	1	61.1	65.1
3	17	5	44.9	-51.0	4	2	3	189.5	185.1	5	6	1	48.5	25.2
3	0	6	49.6	43.2	4	4	3	78.5	-67.3	5	7	1	47.6	-44.1
3	1	6	51.2	-53.5	4	5	3	94.7	-88.6	5	8	1	99.8	-96.2
3	2	6	52.3	-42.4	4	6	3	49.8	-32.1	5	10	1	58.6	54.7
3	3	6	106.2	103.7	4	7	3	58.9	55.1	5	12	1	78.2	-69.2
3	5	6	51.7	-47.1	4	8	3	47.6	44.2	5	16	1	64.1	57.6
3	7	6	63.8	-63.9	4	9	3	85.8	77.3	5	17	1	63.1	-52.7
3	9	6	81.7	80.9	4	11	3	166.3	-166.5	5	18	1	72.0	-61.0
3	13	6	68.0	-79.6	4	12	3	110.6	-103.3	5	20	1	51.6	50.3
3	15	6	47.0	59.4	4	13	3	143.5	144.6	5	21	1	58.3	64.7
3	2	7	44.4	-49.0	4	15	3	55.9	-45.2	5	1	2	98.0	-96.7
3	3	7	55.3	56.4	4	18	3	71.0	-69.8	5	2	2	111.3	98.6
3	5	7	61.1	-72.1	4	19	3	96.0	96.4	5	3	2	123.3	136.8
3	6	7	53.8	53.4	4	0	4	152.4	147.1	5	5	2	130.3	-133.8
3	7	7	46.5	42.1	4	2	4	142.3	-128.8	5	6	2	107.6	-105.2
3	8	7	46.7	-59.5	4	3	4	72.8	-59.5	5	8	2	81.9	79.5
3	9	7	38.8	32.3	4	4	4	51.3	-43.9	5	9	2	81.7	77.2
3	11	7	63.2	-69.7	4	5	4	63.9	46.7	5	11	2	122.1	-116.1
3	0	8	46.2	46.3	4	6	4	120.9	116.3	5	13	2	90.1	81.6
3	1	8	45.4	53.9	4	9	4	51.6	-47.0	5	14	2	96.2	85.9
3	2	8	30.9	-36.0	4	10	4	70.3	-60.3	5	15	2	127.0	-125.3
3	3	8	59.4	-73.4	4	14	4	55.1	39.6	5	16	2	53.4	-39.3
3	5	8	29.7	38.0	4	17	4	43.3	34.5	5	1	3	134.3	131.2
4	4	0	41.7	42.9	4	18	4	36.9	-34.5	5	2	3	99.5	87.0
4	8	0	56.2	-51.3	4	19	4	33.8	-39.5	5	3	3	86.2	-68.6
4	10	0	53.7	-41.9	4	1	5	181.0	-178.3	5	4	3	113.4	-103.3
4	12	0	87.5	-86.7	4	2	5	89.3	-76.8	5	5	3	96.7	-92.0
4	14	0	98.1	90.9	4	3	5	59.8	56.3	5	8	3	78.6	70.9
4	18	0	81.9	-75.0	4	4	5	120.5	113.5	5	10	3	62.2	-59.6
4	20	0	54.0	50.7	4	6	5	58.8	43.8	5	16	3	59.4	-47.3
4	1	1	163.1	-171.0	4	7	5	71.3	-68.4	5	0	4	80.3	73.7
4	2	1	31.9	-20.7	4	8	5	147.5	-142.2	5	1	4	49.8	-38.7
4	3	1	42.8	38.5	4	9	5	133.7	134.6	5	3	4	70.8	55.6
4	5	1	134.1	139.8	4	11	5	67.0	-72.6	5	5	4	154.3	-151.4
4	6	1	124.0	121.1	4	16	5	49.9	-59.6	5	6	4	51.5	37.6
4	7	1	72.6	-81.9	4	17	5	32.1	-24.7	5	7	4	166.5	160.5
4	8	1	95.3	-85.9	4	0	6	78.9	-85.1	5	8	4	70.2	-62.4
4	9	1	157.5	172.9	4	1	6	58.0	-49.7	5	11	4	118.6	-115.5
4	10	1	39.3	-25.3	4	3	6	72.0	68.1	5	13	4	98.3	102.7
4	11	1	138.4	-144.8	4	4	6	92.5	91.9	5	14	4	60.3	-59.1
4	12	1	73.4	69.7	4	6	6	74.4	-69.5	5	16	4	57.1	51.2
4	13	1	70.8	-58.6	4	10	6	92.5	99.4	5	14	4	59.9	-55.8
4	15	1	100.4	96.9	4	11	6	61.4	-66.4	5	1	5	120.1	107.9
4	16	1	82.2	-72.7	4	12	6	48.7	-46.6	5	5	5	60.8	-49.1
4	18	1	53.9	48.5	4	13	6	50.4	42.9	5	7	5	145.4	135.4
4	19	1	65.8	53.3	4	14	6	34.9	-35.1	5	9	5	145.4	-148.7
4	0	2	99.2	-100.4	4	1	7	80.0	-91.7	5	15	5	106.6	-111.9
4	1	2	123.3	-112.5	4	2	7	72.4	82.7	5	0	6	74.3	-65.2
4	2	2	92.9	-80.5	4	5	7	55.8	57.9	5	1	6	50.5	-40.1
4	3	2	188.6	195.8	4	7	7	100.4	-121.1	5	3	6	87.8	78.0
4	4	2	158.8	163.0	4	9	7	60.4	65.0	5	9	6	55.4	-38.5
4	5	2	82.3	-84.6	4	0	8	39.2	49.6	5	14	6	47.7	-55.7
4	6	2	56.7	-49.7	4	1	8	64.0	-77.4	5	1	7	54.4	54.3
4	7	2	96.0	-88.3	4	3	8	121.0	127.2	5	4	7	42.8	44.0
4	8	2	126.6	-125.6	5	5	0	50.5	-39.4	5	0	8	49.5	-52.8
4	9	2	119.4	120.0	5	7	0	105.4	118.2	5	2	8	33.2	42.2
4	10	2	103.1	102.0	5	9	0	116.1	-117.8	6	2	0	32.3	-15.1
4	11	2	177.5	-171.6	5	11	0	70.8	64.9	6	4	0	186.6	-195.7

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

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F OBS	F CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F OBS	F CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F OBS	F CAL
6	6	0	106.0	113.1	6	13	6	61.1	-68.1	7	5	5	89.0	66.4
6	8	0	94.4	-92.8	6	1	7	55.1	63.1	7	7	5	89.8	-69.8
6	12	0	98.4	93.1	6	2	7	56.3	-55.7	7	8	5	89.0	88.7
6	14	0	175.8	-179.5	6	4	7	63.4	62.2	7	13	5	57.6	53.3
6	16	0	54.8	49.8	6	5	7	41.8	-40.0	7	15	5	41.6	-40.2
6	1	1	196.4	210.2	6	6	7	46.6	-52.0	7	4	6	59.8	55.8
6	2	1	172.1	-171.7	6	7	7	60.4	69.8	7	5	6	76.5	80.5
6	3	1	80.7	-83.4	6	8	7	40.0	55.2	7	7	6	83.7	-96.0
6	4	1	95.4	107.2	6	9	7	32.5	-31.1	7	8	6	65.1	73.6
6	7	1	87.3	98.9	7	3	0	212.4	-232.2	7	11	6	71.3	71.3
6	8	1	89.5	-90.5	7	5	0	113.2	107.4	7	13	6	66.7	-75.8
6	9	1	133.0	-134.8	7	7	0	52.8	47.4	7	2	7	53.0	50.6
6	10	1	100.6	92.9	7	15	0	60.6	50.5	7	3	7	57.1	66.5
6	11	1	60.4	50.3	7	17	0	79.5	-76.3	7	4	7	53.7	-55.4
6	12	1	88.1	-86.8	7	1	1	101.8	-100.9	7	5	7	48.5	-49.0
6	17	1	61.7	54.8	7	2	1	51.0	27.9	7	8	7	48.0	57.4
6	19	1	87.6	-92.8	7	3	1	101.1	-93.1	8	2	0	178.1	192.9
6	20	1	48.5	48.0	7	4	1	62.8	-42.9	8	4	0	45.6	-36.4
6	21	1	34.6	36.3	7	5	1	148.2	138.1	8	8	0	169.1	181.5
6	0	2	123.6	-109.3	7	6	1	65.1	-58.4	8	10	0	185.6	-187.0
6	1	2	141.6	117.2	7	7	1	57.7	-51.9	8	14	0	166.8	178.1
6	2	2	95.6	89.0	7	8	1	47.2	40.2	8	16	0	104.7	-112.0
6	3	2	195.5	-190.6	7	9	1	79.1	-75.7	8	20	0	46.0	48.3
6	4	2	77.2	-58.8	7	10	1	54.3	-45.4	8	1	1	48.0	-30.9
6	5	2	83.9	76.3	7	11	1	66.9	58.2	8	3	1	173.6	168.3
6	6	2	71.8	-63.9	7	14	1	57.8	50.7	8	5	1	62.2	-58.5
6	9	2	45.5	-41.8	7	15	1	64.5	-52.4	8	6	1	146.6	152.0
6	10	2	85.5	78.6	7	19	1	58.1	59.8	8	7	1	84.3	-69.9
6	11	2	101.0	97.0	7	0	2	275.5	277.6	8	8	1	70.8	-70.3
6	14	2	66.1	-59.1	7	1	2	63.0	-59.5	8	9	1	67.1	58.3
6	1	3	66.7	52.7	7	2	2	122.2	-118.0	8	10	1	106.4	-107.6
6	2	3	55.2	35.2	7	5	2	88.9	90.1	8	11	1	95.5	-82.6
6	3	3	94.6	-86.3	7	6	2	113.0	98.9	8	12	1	169.4	177.3
6	4	3	50.2	-29.8	7	7	2	121.8	-115.9	8	13	1	119.5	112.0
6	7	3	50.4	40.5	7	8	2	130.5	-121.1	8	14	1	71.3	-55.1
6	8	3	104.3	95.0	7	9	2	55.8	42.3	8	15	1	58.2	-50.3
6	11	3	94.7	93.6	7	11	2	128.8	119.9	8	16	1	71.1	-68.1
6	12	3	107.3	-99.9	7	12	2	89.7	83.7	8	18	1	53.0	42.8
6	13	3	67.2	-73.6	7	13	2	138.5	-127.3	8	0	2	59.9	-51.6
6	16	3	49.9	46.5	7	14	2	58.3	-46.2	8	1	2	54.1	39.6
6	17	3	83.8	79.5	7	15	2	63.0	57.2	8	2	2	74.9	69.5
6	18	3	39.4	-41.1	7	20	2	47.4	-54.1	8	3	2	48.5	-27.4
6	19	3	94.0	-94.6	7	2	3	206.6	-202.9	8	4	2	79.2	69.2
6	0	4	101.5	85.2	7	3	3	81.7	75.7	8	6	2	63.6	-56.5
6	5	4	70.7	62.1	7	4	3	180.7	170.9	8	11	2	82.0	77.7
6	8	4	83.4	74.2	7	5	3	103.7	-84.9	8	15	2	68.2	-54.8
6	10	4	51.2	-36.5	7	6	3	99.7	-88.1	8	18	2	92.2	90.9
6	12	4	54.7	-54.0	7	8	3	72.6	-64.7	8	1	3	196.6	-180.2
6	14	4	82.2	76.4	7	9	3	106.8	98.1	8	2	3	109.4	102.4
6	16	4	70.0	-69.8	7	10	3	134.4	127.9	8	3	3	86.0	80.9
6	1	5	102.9	96.0	7	11	3	73.1	-59.9	8	4	3	94.2	-86.3
6	3	5	75.0	-77.0	7	12	3	86.6	-84.9	8	5	3	64.6	43.5
6	4	5	92.4	-80.1	7	15	3	70.2	70.6	8	6	3	72.2	54.4
6	6	5	97.9	94.3	7	18	3	82.0	-82.7	8	7	3	178.9	-156.1
6	7	5	52.9	47.6	7	19	3	34.5	-38.8	8	8	3	70.4	-57.6
6	9	5	50.7	-36.1	7	0	4	56.2	-51.7	8	9	3	125.3	114.3
6	10	5	97.9	-99.5	7	1	4	117.5	106.7	8	10	3	56.0	36.1
6	12	5	48.9	49.1	7	2	4	70.9	58.2	8	11	3	52.6	-37.7
6	15	5	40.8	-44.0	7	3	4	179.7	-166.2	8	16	3	58.9	59.0
6	16	5	51.9	-56.5	7	5	4	99.1	88.2	8	17	3	71.3	-69.2
6	0	6	58.6	62.3	7	6	4	109.2	-94.1	8	0	4	70.5	47.0
6	2	6	66.6	-65.8	7	8	4	122.8	118.0	8	3	4	63.8	50.7
6	5	6	61.4	61.5	7	14	4	74.8	68.0	8	4	4	109.7	-101.3
6	6	6	52.4	48.4	7	15	4	51.6	44.6	8	5	4	125.3	-110.3
6	8	6	84.3	-94.1	7	16	4	67.2	-71.5	8	6	4	89.8	79.2
6	10	6	72.0	82.6	7	17	4	70.8	-76.4	8	9	4	76.4	78.6
6	11	6	61.1	64.4	7	1	5	145.1	-128.7	8	10	4	58.9	-58.8

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	FCAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	FCAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	FCAL
8	14	4	49.8	46.2	9	13	4	40.1	29.2	10	4	1	77.4	58.0
8	16	4	34.3	-27.7	9	14	4	44.1	-40.6	10	5	1	80.3	73.0
8	17	4	33.3	-33.5	9	16	4	33.0	39.9	10	8	1	82.9	-86.1
8	1	5	60.3	-54.3	9	4	5	54.6	-47.1	10	9	1	69.6	49.3
8	2	5	59.9	-49.4	9	6	5	66.3	62.7	10	13	1	59.6	-58.3
8	4	5	70.4	66.4	9	7	5	58.7	-50.5	10	18	1	54.2	63.3
8	8	5	65.3	-57.1	9	8	5	65.6	-66.2	11	1	1	127.2	-133.8
8	9	5	59.5	46.3	9	11	5	54.8	61.4	11	2	1	127.7	-123.8
8	10	5	77.0	78.9	9	12	5	42.0	36.4	11	4	1	174.6	185.5
8	14	5	47.7	-51.7	9	13	5	45.1	-43.9	11	5	1	136.3	138.4
8	0	6	133.9	-130.9	9	14	5	44.9	-45.9	11	6	1	126.6	-131.9
8	2	6	73.1	68.6	9	1	6	49.0	-31.6	11	7	1	90.9	-83.4
8	3	6	55.6	51.2	9	2	6	47.7	-39.3	11	11	1	76.4	81.8
8	4	6	61.6	56.2	9	3	6	94.3	89.9	11	12	1	67.4	-65.5
8	5	6	53.0	-57.4	9	5	6	74.8	-82.5	11	14	1	57.0	57.3
8	6	6	89.7	-90.4	9	9	6	51.5	68.0	12	2	1	82.2	-75.0
8	8	6	51.5	52.7	9	10	6	51.3	60.8	12	4	1	98.1	89.4
8	9	6	63.3	60.2	9	1	7	61.7	66.2	12	7	1	75.9	75.3
8	1	7	43.0	40.4	9	4	7	33.3	19.1	12	9	1	62.6	-66.7
8	2	7	93.4	90.9	9	5	7	42.2	-48.3	12	15	1	49.4	-49.2
8	4	7	87.7	-101.0	0	22	0	40.3	42.5	13	2	1	89.8	81.5
9	1	0	17.8	-29.2	2	2	0	265.0	256.1	13	4	1	102.6	-111.2
9	3	0	129.3	138.9	2	22	0	46.2	-47.7	13	6	1	68.2	70.2
9	5	0	148.0	-149.4	3	1	0	52.9	43.7	13	10	1	74.9	-76.4
9	7	0	150.4	151.3	4	0	0	113.0	116.5	13	12	1	54.2	55.4
9	11	0	154.0	-157.7	4	2	0	131.7	-129.1	14	3	1	81.8	81.8
9	13	0	145.1	144.7	5	1	0	202.1	-180.7	14	6	1	59.9	49.9
9	17	0	45.5	-40.7	6	0	0	245.3	258.4	14	9	1	56.4	57.2
9	19	0	59.1	62.4	7	1	0	114.4	119.7	14	10	1	78.2	-92.9
9	1	1	67.0	69.8	8	0	0	265.9	-276.8	14	11	1	66.9	-47.9
9	2	1	108.1	97.6	8	18	0	41.9	33.0	14	12	1	78.3	85.0
9	3	1	72.6	-68.8	10	0	0	254.0	270.6	15	6	1	66.6	-51.3
9	4	1	127.9	-131.9	10	2	0	126.6	-121.9	15	9	1	66.9	-84.0
9	5	1	28.9	24.0	10	4	0	59.1	-40.8	16	3	1	40.7	-41.3
9	6	1	112.4	104.3	10	6	0	181.9	185.8	16	9	1	42.9	-48.4
9	7	1	64.6	58.6	10	8	0	96.6	-88.7	17	1	1	89.4	-103.2
9	8	1	125.2	-124.3	10	18	0	62.1	-69.5	17	2	1	52.6	-51.7
9	9	1	106.5	-110.3	11	1	0	59.6	49.9	17	5	1	68.6	82.0
9	11	1	54.2	37.7	11	3	0	149.6	-149.7	0	16	2	49.9	40.9
9	12	1	73.7	59.8	11	5	0	76.6	76.5	0	22	2	70.8	-89.8
9	13	1	75.5	73.2	11	7	0	130.4	131.0	1	4	2	30.3	-26.8
9	14	1	47.8	-42.5	11	9	0	150.1	-154.7	1	16	2	67.3	51.5
9	15	1	73.8	-56.6	11	11	0	63.3	64.6	1	18	2	40.7	34.9
9	16	1	55.7	62.9	11	17	0	49.8	40.4	1	22	2	45.5	53.2
9	18	1	47.6	-41.3	12	4	0	96.6	-92.5	2	14	2	56.9	-56.0
9	19	1	50.8	58.5	13	3	0	78.3	-71.1	2	17	2	45.6	38.6
9	2	2	73.6	66.7	13	5	0	58.8	50.1	5	10	2	51.6	-45.6
9	6	2	97.4	-80.7	13	7	0	49.8	-51.5	5	21	2	40.1	-45.1
9	8	2	42.4	34.3	13	9	0	96.3	103.0	6	20	2	40.8	37.6
9	10	2	45.0	19.3	13	11	0	75.4	-92.5	8	5	2	55.8	-32.9
9	15	2	54.4	-44.6	14	0	0	62.8	-52.0	8	7	2	37.3	24.0
9	17	2	67.1	77.1	14	8	0	58.2	50.3	8	10	2	47.5	-30.3
9	18	2	43.2	-39.2	14	12	0	72.5	-85.7	9	11	2	40.8	41.4
9	1	3	113.1	106.1	14	14	0	67.6	81.1	9	14	2	40.8	28.4
9	2	3	120.5	108.7	15	5	0	67.7	-59.8	10	0	2	55.8	-35.0
9	3	3	58.1	-52.4	15	7	0	99.7	104.8	10	1	2	95.9	-86.8
9	4	3	194.7	-179.1	15	11	0	90.8	-114.9	10	3	2	153.3	132.6
9	6	3	138.9	133.8	16	0	0	58.7	55.1	10	4	2	93.2	72.5
9	10	3	51.8	-50.0	16	2	0	52.9	-51.3	10	5	2	88.9	-70.6
9	12	3	104.9	99.6	16	6	0	74.0	87.2	10	6	2	66.0	61.6
9	14	3	87.8	-89.2	17	1	0	71.6	77.2	10	8	2	167.0	-165.3
9	15	3	46.6	41.9	17	3	0	146.7	-173.0	10	9	2	52.7	44.2
9	0	4	109.0	100.2	17	5	0	124.8	158.3	10	10	2	127.7	128.8
9	1	4	76.0	59.0	0	12	1	60.8	-51.5	10	11	2	56.8	-47.2
9	2	4	68.6	-56.0	8	19	1	37.4	9.4	10	12	2	56.7	-44.3
9	3	4	64.0	-58.9	10	1	1	95.6	-88.0	10	15	2	45.0	37.7
9	8	4	69.2	-63.8	10	2	1	69.8	-74.4	10	16	2	97.6	94.7

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

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	F CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	F CAL	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	FOBS	F CAL
10	17	2	46.8	-48.2	10	3	3	94.7	-88.6	3	4	4	29.9	35.0
10	18	2	27.0	-38.4	10	4	3	62.5	56.2	4	11	4	44.8	39.6
11	0	2	124.2	-115.5	10	5	3	62.9	-42.4	5	12	4	47.5	47.2
11	1	2	83.4	-75.2	10	6	3	115.2	-109.5	6	4	4	55.6	-42.6
11	2	2	87.3	80.3	10	7	3	140.6	135.3	6	15	4	43.1	44.5
11	3	2	162.7	155.1	10	8	3	88.8	78.2	7	11	4	45.8	-40.7
11	5	2	61.1	-46.0	10	9	3	95.6	-91.7	8	12	4	42.0	42.0
11	6	2	80.8	-71.0	10	13	3	64.7	61.1	9	4	4	40.8	27.1
11	7	2	66.7	-59.6	10	15	3	67.5	-68.3	9	6	4	47.5	32.8
11	9	2	56.1	55.3	10	17	3	30.0	33.6	10	0	4	149.0	133.2
11	10	2	52.2	-46.2	11	1	3	110.1	99.7	10	2	4	71.8	-59.6
11	17	2	34.4	47.7	11	4	3	74.3	62.9	10	3	4	76.7	-67.1
12	0	2	142.5	-137.0	11	5	3	65.2	-50.7	10	5	4	43.3	35.2
12	2	2	111.8	111.2	11	6	3	49.7	-47.9	10	6	4	53.2	41.9
12	3	2	68.8	-54.3	11	12	3	49.1	-39.1	10	7	4	47.8	40.4
12	6	2	127.9	-130.1	11	14	3	72.8	78.5	10	8	4	87.3	-76.4
12	8	2	83.3	85.9	11	15	3	53.0	60.5	10	9	4	91.8	-89.0
12	11	2	71.0	61.1	11	16	3	42.9	-55.9	10	10	4	42.3	39.0
12	16	2	37.8	-44.1	12	1	3	53.9	-49.3	10	11	4	67.5	65.8
13	0	2	64.5	61.0	12	13	3	67.1	-65.4	10	14	4	50.2	46.8
13	5	2	99.6	86.8	13	3	3	70.7	57.6	11	4	4	65.1	-65.3
13	6	2	73.4	62.9	13	6	3	41.5	36.7	11	5	4	78.7	-78.6
13	7	2	92.7	-93.6	13	8	3	55.0	-55.7	11	7	4	47.9	37.1
13	8	2	88.2	-92.4	13	9	3	46.5	41.4	11	10	4	56.6	-64.1
13	11	2	56.5	59.0	13	10	3	50.3	54.0	11	11	4	65.7	-71.0
13	12	2	38.1	34.6	13	11	3	40.9	-39.7	11	12	4	40.1	42.7
13	13	2	73.3	-80.1	13	12	3	31.6	-39.7	11	13	4	73.9	87.0
13	14	2	62.6	-81.2	14	1	3	43.0	-26.0	12	0	4	84.7	-80.4
14	4	2	47.6	34.6	14	2	3	76.5	79.9	12	2	4	107.8	99.3
14	8	2	77.8	-92.1	14	3	3	50.4	47.7	12	4	4	72.4	-64.2
14	10	2	67.7	75.7	14	6	3	64.8	-64.6	12	6	4	50.2	-52.5
15	0	2	66.9	-66.3	14	7	3	57.9	-59.6	12	7	4	48.0	-49.0
15	1	2	43.0	-34.3	14	8	3	45.9	47.3	12	8	4	70.3	70.9
15	2	2	66.2	60.9	14	9	3	30.1	22.4	12	10	4	52.1	-60.8
15	3	2	40.7	50.0	15	1	3	66.6	78.5	12	11	4	51.3	-62.8
15	6	2	39.7	-36.6	15	2	3	47.3	42.9	13	0	4	78.1	-81.4
15	8	2	78.4	81.2	15	5	3	56.9	-60.9	13	1	4	49.0	48.3
15	10	2	40.7	-37.0	15	8	3	33.3	35.0	13	2	4	63.7	61.5
16	0	2	68.7	-74.4	16	1	3	69.9	71.6	13	3	4	91.6	-90.8
0	10	3	43.9	36.3	16	2	3	42.9	48.4	13	5	4	67.5	70.3
0	18	3	42.1	-42.3	16	3	3	29.4	-35.9	13	6	4	50.8	-46.3
1	1	3	20.6	25.9	16	5	3	41.2	-52.5	14	0	4	100.9	112.3
2	2	3	28.0	25.5	16	6	3	28.5	-33.4	14	2	4	48.2	-44.5
2	21	3	59.9	81.1	0	4	4	36.8	36.7	14	3	4	39.1	49.8
4	10	3	46.9	34.8	0	12	4	70.1	-61.1	14	4	4	72.0	-72.3
4	17	3	48.8	-34.5	0	16	4	47.3	-33.0	14	5	4	92.0	-93.9
5	11	3	48.3	-33.2	0	20	4	87.8	111.3	14	6	4	50.9	96.6
6	9	3	56.1	-43.3	1	9	4	38.5	-38.6	15	0	4	36.7	41.4
6	15	3	48.1	-38.3	1	11	4	62.3	-49.7	15	1	4	30.6	24.0
9	11	3	56.6	34.8	1	12	4	47.0	32.6	15	5	4	60.4	-69.6
10	1	3	126.6	112.5	1	13	4	54.7	40.0	15	6	4	33.3	38.2
10	2	3	83.3	73.3	1	14	4	53.9	41.1					

TABLA IV

Longitudes de enlace con desviaciones standard entre paréntesis. Los números romanos entre paréntesis indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

Atomo i	Atomo j	Distancia (ij)	Atomo i	Atomo j	Distancia (ij)
Co ₁ (I)	O ₁ (I)	2.044 (17) Å	C ₁ (I)	O ₁ (I)	1.230 (30) Å
Co ₁ (I)	O ₂ (I)	2.153 (17)	C ₁ (I)	O ₄ (I)	1.259 (29)
Co ₁ (I)	O ₃ (I)	2.173 (16)	C ₃ (I)	O ₃ (I)	1.287 (29)
Co ₂ (I)	O ₂ (I)	2.126 (16)	C ₃ (I)	O ₈ (I)	1.251 (31)
Co ₂ (I)	O ₃ (I)	2.181 (16)	C ₅ (I)	O ₆ (I)	1.221 (30)
Co ₂ (I)	O ₄ (I)	1.982 (17)	C ₅ (I)	O ₇ (II)	1.334 (30)
Co ₂ (I)	O ₅ (I)	2.104 (17)	C ₇ (I)	O ₅ (II)	1.258 (31)
Co ₂ (I)	O ₆ (I)	2.191 (16)	C ₇ (I)	O ₉ (I)	1.268 (35)
Co ₂ (I)	O ₇ (I)	2.095 (17)	C ₉ (I)	O ₂ (II)	1.236 (31)
Co ₃ (I)	O ₆ (I)	2.028 (16)	C ₉ (I)	O ₁₀ (I)	1.282 (31)
Co ₃ (I)	O ₇ (I)	2.220 (16)	C ₁ (I)	C ₂ (I)	1.505 (37)
Co ₃ (I)	O ₈ (I)	1.965 (19)	C ₃ (I)	C ₄ (I)	1.506 (37)
Co ₃ (I)	O ₉ (I)	2.127 (19)	C ₅ (I)	C ₆ (I)	1.528 (34)
Co ₃ (I)	O ₅ (II)	2.110 (18)	C ₇ (I)	C ₈ (I)	1.546 (36)
Co ₃ (I)	O ₁₀ (I)	1.997 (19)	C ₉ (I)	C ₁₀ (I)	1.579 (37)

Código se simetría: I (x, y, z)

II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z)

Descripción y discusión de la estructura

Finalizada la determinación de la estructura, pasaremos a dar cuenta de sus características fundamentales.

El acetato de cobalto está constituido por una serie de octaedros, que tienen en su centro un átomo de cobalto, estando sus vértices ocupados por átomos de oxígeno.

Estos octaedros se unen entre sí mediante átomos de oxígeno comunes.

Existen, dentro de una celdilla unidad, tres octaedros independientes, es decir, no relacionados por simetría, cada uno de los cuales presenta, cuando se consideran los enlaces entre ellos, características distintas.

Para diferenciar entre sí estos tres tipos de octaedros, los designaremos de la siguiente forma:

Octaedros tipo 1: Los que tienen como centro el átomo de cobalto Co₁ de coordenadas (0, 0.1475, 0.25) y sus equivalentes por simetría. En una celdilla existen cuatro de estos octaedros.

Octaedros tipo 2: Los que tienen como centro el átomo de cobalto Co₂ de coordenadas (0.1768, 0.1792, 0.3383), y sus equivalentes por simetría. Existen ocho de estos octaedros por celdilla.

Octaedros tipo 3: Los que tienen como centro el átomo de Cobalto Co₃ de coordenadas (0.2025, 0.3041, 0.5220) y sus equivalentes por simetría. Hay también ocho por celdilla.

Las distancias menores de 3.5 Å entre los átomos de cobalto que están en el centro de cada uno de los octaedros son:

Co ₁ (I) — Co ₂ (I)	3.286 Å
Co ₂ (I) — Co ₃ (I)	3.392 Å
Co ₃ (I) — Co ₃ (II)	3.196 Å

(Los números romanos, entre paréntesis, indican las siguientes relaciones de simetría: I (x, y, z) y II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z).

Las diferencias entre los diversos tipos, residen, en la distribución de los oxígenos de los vértices entre los distintos carboxilos y en la forma de unirse con los otros octaedros.

Así los que hemos llamado tipo 1 presentan las características siguientes:

- Cada uno de los oxígenos de los vértices pertenece a un carboxilo diferente.
- Cada octaedro de este tipo se enlaza con dos del segundo tipo.
- El enlace entre octaedros se lleva a cabo compartiendo dos oxígenos con cada uno de ellos.

Las características de los octaedros tipo dos son:

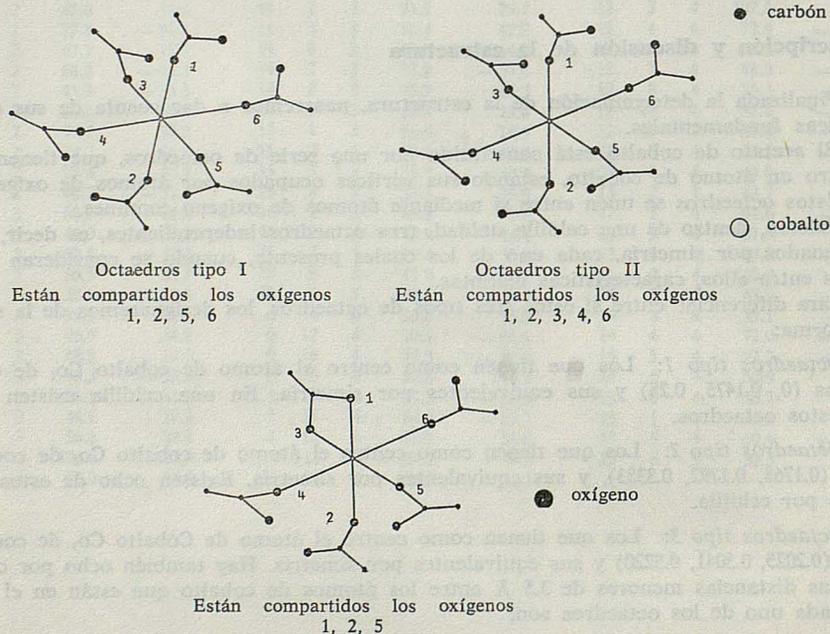
- Cada uno de los oxígenos de los vértices pertenece a un carboxilo diferente.
- Cada octaedro tipo dos está enlazado con uno del primer tipo y dos del tercero.
- El enlace con el octaedro tipo uno se lleva a cabo mediante dos oxígenos compartidos. Los enlaces con los dos octaedros tipo tres se realizan compartiendo uno y dos oxígenos respectivamente con cada uno de ellos.

Los octaedros tipo tres vienen caracterizados por:

- Dos de los oxígenos de los vértices pertenecen a un mismo carboxilo y los otros cuatro a cuatro carboxilos diferentes.
- Cada octaedro de este tipo se enlaza con dos octaedros tipo dos.
- El enlace entre octaedros se lleva a cabo compartiendo dos oxígenos en un caso y un solo oxígeno en el otro.

Una representación esquemática de los diferentes tipos de octaedros se presenta en la Fig. 3.

FIG. 3



Como puede deducirse de la descripción anterior existe una gran complejidad en los diversos enlaces que aparecen en la estructura, lo que origina, como se verá a continuación, grandes distorsiones en los octaedros, respecto a la forma que presentan habitualmente en compuestos similares, así como una cierta dispersión en los valores de las distancias y ángulos de enlace.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS ACETATOS DE HIERRO Y COBALTO

En las Tablas V a XI se da una relación completa de dichos valores, que pasaremos a comentar seguidamente.

En los octaedros denominados tipo I, se observa que el átomo O₁ está situado a una distancia de 2.044 Å del átomo de cobalto Co₁, no estando dicho oxígeno ligado a ningún otro cobalto, sin embargo O₂ y O₃ están a distancias de 2.153 Å y 2.173 Å respectivamente, de Co₁. Este aumento en la distancia cobalto-oxígeno, es explicable por el hecho de que los oxígenos O₂ y O₃ están ligados también al cobalto Co₂, originando por tanto una tensión en el enlace cobalto-oxígeno y en consecuencia un debilitamiento de dicho enlace con el correspondiente incremento en la distancia cobalto-oxígeno.

En las aristas, se observa que la menor de ellas (2.641 Å) es la O₂(I)-O₃(I) interpretándose su pequeña dimensión por el hecho de que ambos oxígenos están ligados con los cobaltos Co₁ y Co₂, por lo que una mayor distancia oxígeno-oxígeno originaría un aumento en la longitud de enlace cobalto-oxígeno, correspondiente a estos átomos. Este mismo hecho explica la pequeña magnitud del ángulo O₃(I)-Co₁(I)-O₂(I) (75.3°) muy inferior al valor esperado (90°). Se observa como distancia más alta, la O₂(I)-O₃(III) (3.330 Å); estando ambos oxígenos enlazados respectivamente con Co₂(I) y Co₂(III) siendo opuestos los sentidos de los dos enlaces O₂(I)-Co₂(I) y O₃(III)-Co₂(III), lo que lleva consigo un aumento en la distancia oxígeno-oxígeno. Esto explica asimismo la gran magnitud (100.7°), del ángulo O₂(III)-Co₁(I)-O₃(I). Igualmente la distancia O₃(I)-O₃(III) (3.315 Å) y el ángulo O₃(I)-Co₁(I)-O₃(III) (99.4 Å) se pueden explicar en la misma forma. De esta manera se han interpretado las variaciones más grandes de distancias y ángulos, respecto a los valores medios.

TABLA V

Distancias interatómicas en los octaedros tipo I. Los números romanos entre paréntesis indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

Co ₁ (I)-O ₁ (I)	2.044 Å	O ₁ (I)-O ₂ (III)	3.106 Å
Co ₁ (I)-O ₂ (I)	2.153	O ₂ (I)-O ₃ (I)	2.641
Co ₁ (I)-O ₃ (I)	2.173	O ₂ (I)-O ₁ (III)	3.106
Co ₁ (I)-O ₁ (III)	2.044	O ₂ (I)-O ₃ (III)	3.330
Co ₁ (I)-O ₂ (III)	2.153	O ₃ (I)-O ₂ (III)	3.330
Co ₁ (I)-O ₃ (III)	2.173	O ₃ (I)-O ₃ (III)	3.315
O ₁ (I)-O ₂ (I)	2.944	O ₁ (III)-O ₂ (III)	2.944
O ₁ (I)-O ₃ (I)	2.927	O ₁ (III)-O ₃ (III)	2.927
O ₁ (I)-O ₁ (III)	2.794	O ₂ (III)-O ₃ (III)	2.641

Código de simetría: I(x, y, z)

III(\bar{x} , y, 1/2 - z)

TABLA VI

Ángulos entre los vectores interatómicos en los octaedros tipo I. Los números romanos entre paréntesis indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

O ₁ (I)-Co ₁ (I)-O ₃ (I)	87.8°	O ₁ (I)-O ₂ (III)-O ₃ (III)	93.5°
O ₃ (I)-Co ₁ (I)-O ₃ (III)	99.4	O ₂ (III)-O ₃ (III)-O ₃ (I)	91.4
O ₃ (III)-Co ₁ (I)-O ₁ (III)	87.8	O ₃ (III)-O ₂ (I)-O ₁ (I)	83.8
O ₁ (III)-Co ₁ (I)-O ₁ (I)	86.2	O ₂ (I)-O ₁ (I)-O ₂ (III)	90.5
O ₁ (I)-O ₃ (I)-O ₃ (III)	84.3	O ₂ (III)-Co ₁ (I)-O ₃ (I)	100.7
O ₃ (I)-O ₃ (III)-O ₁ (III)	84.3	O ₃ (I)-Co ₁ (I)-O ₂ (I)	75.3
O ₃ (III)-O ₁ (III)-O ₁ (I)	94.4	O ₂ (I)-Co ₁ (I)-O ₁ (III)	95.4
O ₁ (III)-O ₁ (I)-O ₃ (I)	94.4	O ₁ (III)-Co ₁ (I)-O ₂ (III)	89.1
O ₁ (I)-Co ₁ (I)-O ₂ (III)	95.4	O ₂ (III)-O ₃ (I)-O ₂ (I)	91.4
O ₂ (III)-Co ₁ (I)-O ₃ (III)	75.3	O ₃ (I)-O ₂ (I)-O ₁ (III)	93.5
O ₃ (III)-Co ₁ (I)-O ₂ (I)	100.7	O ₂ (I)-O ₁ (III)-O ₂ (III)	90.5
O ₂ (I)-Co ₁ (I)-O ₁ (I)	89.1	O ₁ (III)-O ₂ (III)-O ₃ (I)	83.8

Código de simetría: I(x, y, z)

III(\bar{x} , y, 1/2 - z)

TABLA VII

Angulos entre vectores interatómicos en octaedros tipo 2

O ₂ -Co ₂ -O ₄	91.9°	O ₂ -O ₃ -O ₆	92.4°
O ₄ -Co ₂ -O ₆	92.5	O ₃ -O ₆ -O ₅	94.2
O ₆ -Co ₂ -O ₇	77.2	O ₆ -O ₅ -O ₂	88.1
O ₇ -Co ₂ -O ₂	97.6	O ₅ -O ₂ -O ₃	95.2
O ₂ -O ₄ -O ₆	92.3	O ₄ -Co ₂ -O ₃	91.8
O ₄ -O ₆ -O ₇	90.6	O ₃ -Co ₂ -O ₇	82.9
O ₆ -O ₇ -O ₂	94.4	O ₇ -Co ₂ -O ₅	95.4
O ₇ -O ₂ -O ₄	82.7	O ₅ -Co ₂ -O ₄	91.7
O ₂ -Co ₂ -O ₃	75.6	O ₄ -O ₃ -O ₇	88.1
O ₃ -Co ₂ -O ₆	97.6	O ₃ -O ₇ -O ₅	91.9
O ₆ -Co ₂ -O ₅	91.3	O ₇ -O ₅ -O ₄	84.3
O ₅ -Co ₂ -O ₂	95.2	O ₅ -O ₄ -O ₃	92.2

TABLA VIII

Distancias interatómicas en los octaedros tipo 2

Co ₂ -O ₂	2.126 Å	O ₇ -O ₂	3.176 Å
Co ₂ -O ₄	1.982	O ₂ -O ₃	2.641
Co ₂ -O ₆	2.191	O ₃ -O ₆	3.291
Co ₂ -O ₇	2.095	O ₆ -O ₅	3.071
Co ₂ -O ₃	2.181	O ₅ -O ₂	3.123
Co ₂ -O ₅	2.104	O ₄ -O ₃	2.993
O ₂ -O ₄	2.953	O ₃ -O ₇	2.831
O ₄ -O ₆	3.018	O ₇ -O ₅	3.105
O ₆ -O ₇	2.674	O ₅ -O ₄	2.932

TABLA IX

Distancias interatómicas en los octaedros tipo 3. Los números romanos entre paréntesis indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

Co ₃ (I)-O ₇ (I)	2.220 Å	O ₉ (I)-O ₇ (I)	3.591 Å
Co ₃ (I)-O ₆ (I)	2.028	O ₇ (I)-O ₈ (I)	2.985
Co ₃ (I)-O ₅ (II)	2.110	O ₈ (I)-O ₅ (II)	3.031
Co ₃ (I)-O ₉ (I)	2.127	O ₅ (II)-O ₁₀ (I)	2.896
Co ₃ (I)-O ₈ (I)	1.965	O ₁₀ (I)-O ₇ (I)	2.786
Co ₃ (I)-O ₁₀ (I)	1.997	O ₆ (I)-O ₈ (I)	2.844
O ₇ (I)-O ₆ (I)	2.674	O ₈ (I)-O ₉ (I)	2.812
O ₆ (I)-O ₅ (II)	2.389	O ₉ (I)-O ₁₀ (I)	2.895
O ₅ (II)-O ₉ (I)	2.156	O ₁₀ (I)-O ₆ (I)	2.959

Código de simetría:

I (x, y, z)

II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z)

TABLA X

Ángulos entre vectores interatómicos en los octaedros tipo 3.
Los números romanos entre paréntesis indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

O ₇ (I)-Co ₃ (I)-O ₆ (I)	77.9°	O ₇ (I)-O ₈ (I)-O ₅ (II)	91.6°
O ₆ (I)-Co ₃ (I)-O ₅ (II)	109.9	O ₈ (I)-O ₅ (I)-O ₁₀ (I)	83.5
O ₅ (II)-Co ₃ (I)-O ₉ (I)	61.2	O ₅ (II)-O ₁₀ (I)-O ₇ (I)	98.7
O ₉ (I)-Co ₃ (I)-O ₇ (I)	111.4	O ₁₀ (I)-O ₇ (I)-O ₈ (I)	86.3
O ₇ (I)-O ₆ (I)-O ₅ (II)	89.9	O ₆ (I)-Co ₃ (I)-O ₈ (I)	90.8
O ₆ (I)-O ₅ (II)-O ₉ (I)	93.9	O ₈ (I)-Co ₃ (I)-O ₉ (I)	86.7
O ₅ (II)-O ₉ (I)-O ₇ (I)	93.9	O ₉ (I)-Co ₃ (I)-O ₁₀ (I)	89.1
O ₉ (I)-O ₇ (I)-O ₆ (I)	81.3	O ₁₀ (I)-Co ₃ (I)-O ₆ (I)	94.6
O ₇ (I)-Co ₃ (I)-O ₈ (I)	90.8	O ₆ (I)-O ₈ (I)-O ₉ (I)	94.1
O ₈ (I)-Co ₃ (I)-O ₅ (II)	96.0	O ₈ (I)-O ₉ (I)-O ₁₀ (I)	87.5
O ₅ (II)-Co ₃ (I)-O ₁₀ (I)	89.6	O ₉ (I)-O ₁₀ (I)-O ₆ (I)	90.0
O ₁₀ (I)-Co ₃ (I)-O ₇ (I)	82.5	O ₁₀ (I)-O ₆ (I)-O ₈ (I)	85.7

Código de simetría: I (x, y, z)

II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z)

Pasaremos ahora a discutir los hechos más salientes que presentan los octaedros del segundo tipo. En ellos se observa que la distancia cobalto-oxígeno Co₂-O₄ (1.982 Å) es notablemente inferior al resto de ellas, que oscila entre 2.095 Å y 2.191 Å. Dicha distancia corta corresponde al único átomo de oxígeno de este octaedro que no está compartido por dos cobaltos; lo que ya se había observado en los octaedros tipo I.

En cuanto a las aristas del octaedro, las dos más cortas son las correspondientes a los oxígenos O₆-O₇ (2.674 Å) y O₂-O₃ (2.641 Å). Esto es explicable por el hecho de que ambas parejas de oxígenos están compartidas por los cobaltos Co₁ y Co₂ la primera, y Co₂-Co₃ la segunda, lo que hemos interpretado en el octaedro I. De esta misma forma se explica la pequeña magnitud de los ángulos O₆-Co₂-O₇ (77.2°) y O₂-Co₂-O₃ (75.6°). En el extremo opuesto se encuentran la distancia O₃-O₆ (3.291 Å), donde O₃ se encuentra ligado a Co₁, Co₂ y O₆ a Co₂, Co₃; siendo opuestas las direcciones de los enlaces O₃-Co₁ y O₆-Co₃ lo que explica el aumento de la distancia O₃-O₆ y la gran dimensión del ángulo O₃-Co₂-O₆ (97.6°). Igualmente sucede con la distancia O₂-O₇ (3.176 Å) y el ángulo O₂-Co₂-O₇ (97.6°) puesto que los oxígenos O₂ y O₇ están solicitados respectivamente en sentidos opuestos por los cobaltos Co₁ y Co₃.

En las mismas condiciones se encuentra la distancia O₂-O₅ (3.123 Å) y el ángulo O₂-Co₂-O₅ (95.2°).

Estudiaremos a continuación los octaedros tipo III. Dichos octaedros tienen los dos oxígenos correspondientes a un mismo carboxilo, enlazados con el átomo de cobalto, es decir que un acetato actúa como ligando bidentado, tal como se encuentra en Zn (CH₃-COO)₂ · 2 H₂O¹⁴⁾ y Na U O₂ (CH₃-COO)₃²²⁾. Este hecho origina una distancia entre los oxígenos correspondientes O₅(II)-O₉(I) de 2.156 Å, debido a que las distancias O-O de un mismo grupo carboxílico, pueden variar dentro de límites estrechos^{4, 13, 14)}. En consecuencia dicha distancia se separa mucho del valor medio obtenido en los tipos I y II, originando una fuerte distorsión en los octaedros tipo III, y por tanto una gran dispersión en las distancias y ángulos correspondientes, similar a la observada en¹⁴⁾.

Las dos distancias Co-O más cortas, corresponden a los oxígenos O₈(I) y O₁₀(I) y son respectivamente 1.965 Å y 1.997 Å, estando dichos oxígenos enlazados únicamente con el átomo de cobalto Co₃, lo que ya hemos visto que correspondía a las menores distancias Co-O. Por otra parte la mayor distancia cobalto-oxígeno que es de 2.20 Å, corresponde al O₇(I), átomo que está ligado a los cobaltos Co₂ y Co₃, lo cual como hemos interpretado ya para los octaedros tipos I y II tiende a incrementar la distancia Co-O.

La mencionada rigidez en la distancia $O_5(II) - O_9(I)$ es responsable del hecho de que las dos distancias $Co_3(I) - O_9(I)$ (2.127 Å y $Co_3(I) - O_5(II)$ (2.110 Å), resulten ser del mismo orden de magnitud, a pesar del hecho de que el $O_9(I)$ está únicamente enlazado con el cobalto $Co_3(I)$, mientras que el $O_5(II)$ lo está con los cobaltos $Co_3(I)$ y $Co_1(I)$.

En lo relativo a las distancias oxígeno-oxígeno, hemos interpretado ya la $O_5(II) - O_9(I)$, dicha distancia origina un valor pequeño 61.2° del ángulo $O_5(II) - Co_3(I) - O_9(I)$, valor muy aproximado al que se encuentra en el $Zn(CH_3 - COO)_2 \cdot 2H_2O^{11)}$, para los oxígenos del mismo grupo carboxílico que es 61° . La corta distancia 2.674 Å $O_7(I) - O_6(I)$, ha sido ya interpretada en los octaedros tipo II, dicha distancia origina un valor pequeño 77.9° del ángulo $O_7(I) - Co_3(I) - O_6(I)$.

Se observa que la distancia $O_9(I) - O_7(I)$ tiene un valor muy alto (3.591 Å), lo que es debido al hecho de que el oxígeno $O_7(I)$ está solicitado en sentido opuesto al vector $O_7(I) - O_9(I)$ por el $Co_2(I)$, mientras que la presencia del grupo acetato, del que forma parte $O_6(I)$ impide a este átomo la aproximación en el sentido de $O_7(I)$. Las mismas razones se aplican a la distancia $O_6(I) - O_5(II)$, que resulta ser 3.389 Å. Esto origina las desviaciones de los ángulos $O_5(I) - Co_3(I) - O_7$ (111.4°) y $O_6(I) - Co_3(I) - O_5(II)$ (109.9°), respecto a su valor (90°), en el octaedro regular.

Un estudio conjunto de la distancia Co-O en los tres tipos de octaedros proporciona un valor medio de 2.104 Å, que está en buen acuerdo con el de 2.08 ± 0.02 Å que aparece en²⁷⁾ para este tipo de distancias. Los valores individuales de dichas distancias están dentro del intervalo que, para longitudes de enlace Me-O en compuestos con coordinación octaédrica, se reseña en la bibliografía^{13-15, 23-29)}.

La distancia Co-O correspondiente a los átomos de oxígeno que están ligados a un solo átomo de cobalto toma un valor medio de 2.006 Å que concuerda bien con el de 1.97 Å, obtenido para este tipo de enlace, en los acetatos hidratados de Cu y Cr^{4, 26)}.

La distancia media cobalto-oxígeno para aquellos oxígenos que están ligados a dos cobaltos, resulta ser 2.145 Å. Este incremento en la distancia O-Co ha sido ya explicado anteriormente.

Por último la distancia media cobalto-oxígeno, en el acetato que actúa como ligando bidentado resulta ser 2.119 Å similar a la encontrada en el caso análogo del $Zn(CH_3 - COO)_2 \cdot 2H_2O^{14)}$, que es de 2.17 Å.

Pasaremos a continuación a estudiar los grupos acetato existentes en la estructura. En las Tablas XI y XII se da una relación completa de las distancias y ángulos en los distintos grupos y en las Tablas XI a XVIII las ecuaciones del plano cuadrático medio de dichos grupos, con las distancias al plano de los átomos incluidos en él.

Se observa que los diversos grupos acetato son aproximadamente planos, con una desviación media de los átomos respecto del plano correspondiente, de 0.012 Å, que está dentro de las desviaciones standard existentes en las distancias interatómicas. Únicamente se aparta de este comportamiento el plano $C_6(I) - C_5(I) - O_6(I) - O_7(II)$ en el que $C_5(I)$ está a una distancia de 0.065 Å de dicho plano, algo mayor que la observada por Jeffrey y Chang en el $[OC_2(CH_3 - COO)_6 \cdot 3H_2O]^+ Cl^- \cdot 6H_2O^{27)}$.

La distancia media carbono-oxígeno en estos grupos resulta ser 1.263 Å en concordancia el valor medio 1.25 ± 0.01 dado por Pauling³⁰⁾ para varios formiatos y acetatos. Las distancias C-O oscilan en nuestro caso de 1.221 Å a 1.334 Å, encontrándose en la bibliografía^{4, 13-15, 28, 31, 32)}, valores que oscilan desde 1.21 Å a 1.38 Å.

La distancia media C-C resulta ser 1.533 Å, oscilando entre 1.505 Å y 1.579 Å, valores similares a los encontrados en la bibliografía^{4, 13-15, 28, 31, 32)}.

Los ángulos de enlace no presentan desviaciones significativas respecto de los que aparecen en compuestos con grupos similares.

Por otra parte se observa que entre las distancias interatómicas inferiores a 4 Å no aparece ningún valor anómalo lo que nos indica que no existe ningún impedimento para esta distribución atómica desde el punto de vista del empaquetamiento molecular.

TABLA XI

Distancias oxígeno-oxígeno intracarboxílicas. Los números romanos que figuran en las Tablas siguientes indican la relación de simetría entre átomos correspondientes

Atomo <i>i</i>	Atomo <i>j</i>	Distancia (<i>ij</i>)
O ₁ (I)	O ₄ (I)	2.207 Å
O ₃ (I)	O ₈ (I)	2.193
O ₆ (I)	O ₇ (II)	2.255
O ₉ (I)	O ₅ (II)	2.156
O ₁₀ (I)	O ₂ (II)	2.260

TABLA XII

Ángulos de enlace intracarboxílicos

O ₁ (I)-C ₁ (I)-O ₄ (I)	125.0° (2.3)
O ₁ (I)-C ₁ (I)-C ₂ (I)	119.0° (2.4)
O ₄ (I)-C ₁ (I)-C ₂ (I)	116.0° (2.2)
O ₃ (I)-C ₃ (I)-O ₈ (I)	119.6° (2.2)
O ₃ (I)-C ₃ (I)-C ₄ (I)	120.5° (2.3)
O ₈ (I)-C ₃ (I)-C ₄ (I)	119.8° (2.4)
O ₆ (I)-C ₅ (I)-O ₇ (II)	123.9° (2.2)
O ₆ (I)-C ₅ (I)-C ₆ (I)	123.1° (2.2)
O ₇ (II)-C ₅ (I)-C ₆ (I)	111.8° (2.0)
O ₉ (I)-C ₇ (I)-O ₅ (II)	117.2° (2.5)
O ₉ (I)-C ₇ (I)-C ₈ (I)	121.5° (2.4)
O ₅ (II)-C ₇ (I)-C ₈ (I)	121.2° (2.4)
O ₁₀ (I)-C ₉ (I)-O ₂ (II)	127.6° (2.4)
O ₁₀ (I)-C ₉ (I)-C ₁₀ (I)	111.9° (2.2)
O ₂ (II)-C ₉ (I)-C ₁₀ (I)	120.5° (2.2)

Código de simetría:

I (x, y, z)

II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z)

En las cinco Tablas siguientes los números romanos entre paréntesis indican las relaciones de simetría:

I (x, y, z)

II (1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 + z)

TABLA XIII

Ecuación del plano cuadrático medio del grupo carboxílico C₈ (I)-C₇ (I)-O₉ (I)-O₅ (II):

$$0.8968 x + 0.2542 y + 0.3621 z = 5.9794$$

Distancia al plano de los átomos incluidos en él

C₇ (I): -0.024 Å

C₈ (I): 0.007 Å

O₉ (I): 0.009

O₅ (II): 0.009

TABLA XIV

Ecuación del plano cuadrático medio del grupo carboxílico C₂ (I)-C₁₀ (I)-O₁₀ (I)-O₂ (II):

$$-0.2636 x + 0.9630 y + 0.0562 z = 5.9120$$

Distancia al plano de los átomos incluidos en él

C ₉ (I):	0.003 Å	C ₁₀ (I):	-0.001 Å
C ₁₀ (I):	-0.001	O ₂ (II):	-0.001

TABLA XV

Ecuación del plano cuadrático medio del grupo carboxílico C₂(I)-C₁(I)-O₁(I)-O₄(I):

$$-0.2792x + 0.4648y + 0.8402z = 3.3824$$

Distancia al plano de los átomos incluidos en él

C ₁ (I):	0.005 Å	C ₂ (I):	-0.001 Å
O ₁ (I):	-0.002	O ₄ (I):	-0.002

TABLA XVI

Ecuación del plano cuadrático medio del grupo carboxílico C₆(I)-C₅(I)-O₆(I)-O₇(II):

$$0.7796x + 0.2399y + 0.5785z = 5.4051$$

Distancia al plano de los átomos incluidos en él

C ₅ (I):	0.065 Å	C ₆ (I):	-0.018 Å
O ₆ (I):	-0.026	O ₇ (I):	-0.021

TABLA XVII

Ecuación del plano cuadrático medio del grupo carboxílico C₄(I)-C₃(I)-O₃(I)-O₈(I):

$$-0.2348x - 0.5914y + 0.7714z = -0.5042$$

Distancia al plano de los átomos incluidos en él

C ₃ (I):	-0.026 Å	C ₄ (I):	0.008
O ₃ (I):	0.009	O ₈ (I):	0.009

Finalmente cabe señalar que al hacer un estudio del empaquetamiento molecular aparecen unos grandes huecos que a manera de canales, de sección aproximadamente elíptica (6 × 9 Å), atraviesan el cristal.

Su tamaño es suficiente para poder alojar átomos o moléculas pequeñas y su distribución pone de manifiesto la facilidad con que pueden llenarse estos canales ya que sus extremos terminan sobre la superficie del cristal y por su interior los átomos o moléculas pueden desplazarse con gran facilidad debido a su tamaño. De esta forma, las moléculas de agua que aparecen en ellos son, en cierto modo, una lógica consecuencia de la estructura cristalina del compuesto.

Los átomos de oxígeno, que forman parte de las moléculas de agua, tienen como más próximos, sus equivalentes por simetría, siendo las distancias O₁₁(I)-O₁₁(III) (2.860 Å) y O₁₁(I)-O₁₁(IV) (2.759 Å), distancias que son del orden³³⁾ de las encontradas entre moléculas de agua, únicamente el átomo O₉(I) se encuentra a una distancia (3.022 Å), menor de 3.5 Å.

En la estructura cristalina del bis (L-serinato) de Níquel (II) con dos moléculas de agua²³⁾ aparecen también más moléculas de agua, además de las incluidas en la fórmula del compuesto, con un número de ocupación fraccionario y que pueden considerarse similares a las presentes en nuestro compuesto.

Estudio cristalográfico del acetato de hierro

Como ya se ha dicho en la introducción, se ha realizado también un estudio cristalográfico del acetato anhidro de hierro que ha resultado ser iso-estructural con el de cobalto.

Pasaremos a continuación a resumir las principales etapas de dicho estudio.

Obtención y montaje de los cristales

El acetato de hierro se obtuvo siguiendo el método descrito en²⁰.

Cristaliza en láminas de un color amarillo pálido cuya manipulación resultaba muy difícil, ya que expuestas al aire, el Fe^{2+} se convertía, en un tiempo máximo de una hora, en Fe^{3+} (este proceso se advertía en el hecho de que los cristales adquirirían un color rojizo característico de Fe^{3+}).

Por esto la elección y montaje de monocristales adecuados para realizar con ellos la parte experimental de la determinación de la estructura, presentó grandes dificultades por tener que llevarse a cabo muy rápidamente y por tener que evitar, una vez montado el cristal, su contacto con el aire.

Se utilizaron distintos procedimientos para tratar de impedir la oxidación de los cristales, encontrándose finalmente que los mejores resultados se obtenían recubriendo el cristal, una vez montado, con una fina película de laca de bajo coeficiente de absorción. De esta forma, aunque no pudo eliminarse por completo la oxidación, debido posiblemente a pequeños poros existentes en la laca, si se consiguió que el tiempo necesario para que un cristal presentase una alteración apreciable fuese suficientemente largo para poder obtener los diagramas de varios niveles.

El tamaño de los cristales se eligió siguiendo el mismo criterio que para el acetato de cobalto.

El coeficiente de absorción lineal del acetato de hierro para la radiación K_{α} del Fe, se calculó mediante la expresión ya utilizada para el acetato de cobalto, y resultó ser:

$$\mu = 57.7 \text{ cm}^{-1}$$

En consecuencia se eligió $t \leq 0.087$ m.m. por lo que los cristales se seleccionaron de tal forma que el espesor a atravesar por los rayos X fuera menor que t .

Determinación del grupo espacial y medida de las constantes reticulares

Con un cristal montado en la dirección del eje que llamaremos c , se realizaron los diagramas de equinclinación de Weisemberg ($h k 0$), ($h k 1$), ($h k 2$).

Con otro cristal montado en la dirección del eje que llamaremos a , se realizaron asimismo los niveles ($0 k 1$), ($1 k 1$), ($2 k 1$).

Estos diagramas mostraron unos máximos de difracción cuya distribución, tanto geoméricamente, como en intensidades, era análoga a la del acetato de cobalto.

El acetato de hierro es en consecuencia ortorrómbico, presentando sus diagramas las mismas extinciones que el acetato de cobalto, por lo que el grupo espacial correspondiente debía ser el Pbcn.

Las medidas de las dimensiones de los ejes, se realizaron en los diagramas de Weisemberg ($0 k 1$) y ($h k 0$) y dieron como resultado:

$$\begin{aligned} a &= 18.27 \text{ \AA} \\ b &= 22.24 \text{ \AA} \\ c &= 8.26 \text{ \AA} \end{aligned}$$

que son análogos a las obtenidas para el acetato de cobalto.

Determinación de la densidad y número de moléculas por celdilla

La densidad del acetato de hierro se obtuvo por el método picnométrico, empleando como líquido ortodichlorobenceno. El valor obtenido a 24°C fue:

$$1.816 \pm 0.003 \text{ gr. cm}^{-3}$$

Con esta densidad, el número de moléculas por celdilla resultó ser $N = 20.15$ para el $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2/5 \text{ H}_2\text{O}$.

En estas condiciones la densidad roentgenográfica toma el valor:

$$\rho = 1.799 \text{ gr. cm}^{-3}$$

para este compuesto. La densidad del $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ es:

$$\rho = 1.727$$

Obtención de las intensidades de difracción y determinación de la estructura

Las intensidades correspondientes a los máximos de difracción se obtuvieron mediante diagramas de equi-inclinación de Weissenberg, integrando las intensidades con un mecanismo de Wiebinga y utilizando película múltiple.

Se realizaron en esta forma los niveles (h k 0), (h k 1), (h k 2); observándose en este momento que el cristal comenzaba a oxidarse, debido a lo cual no se obtuvieron los restantes; ya que por otra parte los obtenidos presentaban gran similitud con los correspondientes al acetato de cobalto.

A continuación se midieron, en la forma descrita para el acetato de cobalto, los tres niveles obtenidos.

Las intensidades obtenidas en las cinco placas se redujeron a la primera de ellas, realizándose a continuación la corrección de los factores de Lorentz y polarización.

El escalado de los tres niveles se realizó con las intensidades correspondientes al acetato de cobalto, ya que ambos compuestos parecían ser isoestructurales. Con las intensidades escaladas, utilizando las coordenadas finales obtenidas para el acetato de cobalto y con factores de temperatura standard; se realizó un cálculo de factores de estructura, que concluyó en un factor de acuerdo $R = .221$ que era indicio de la corrección del modelo propuesto³⁸, salvo pequeñas modificaciones en las coordenadas atómicas.

No se siguió adelante en el refinamiento de la estructura, debido al pequeño número de intensidades obtenido y a que el procedimiento de escalado, no era totalmente satisfactorio.

En consecuencia, y a falta de refinamiento del acetato de hierro, se concluyó que los dos compuestos eran isoestructurales, de acuerdo con los siguientes hechos:

a) Los acetatos de hierro y cobalto cristalizan en el mismo grupo espacial, con dimensiones muy similares de la celdilla elemental.

b) Con las coordenadas finales, correspondientes al acetato de cobalto, se realizó un cálculo de factores de estructura que condujo a un factor de acuerdo $R = .221$ que indica que la estructura es esencialmente correcta.

c) El espectro visible de los acetatos de hierro y cobalto, sugiere que ambos cationes tienen un entorno octaédrico, lo que se confirma mediante las medidas magnéticas realizadas sobre ellos²⁰.

d) El hierro y el cobalto por ser elementos adyacentes de la serie de transición, suelen presentar sustitución isomorfa en numerosos compuestos, que se encuentran descritos en la bibliografía^{34, 35, 36}.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda de medios materiales prestada por el Instituto de Estudios Nucleares y el C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GUHA B. C. — Proc. Roy. Soc., *A206*, 353 (1951).
- (2) LANCASTER, F. W., GORDY, M. — J. Chem. Phys., *19*, 1181 (1951).
- (3) BLEANEY, B., BOWERS, K. D. — Proc. Roy. Soc., *A214*, 451 (1952).
- (4) NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. — Acta Cryst., *5*, 227 (1953).
- (5) NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. — Acta Cryst., *6*, 609 (1953).
- (6) MIZUNO, J., UKEI, K., SUGAWARA, T. — J. Phys., Soc. Japan, *14*, 383 (1959).
- (7) MIZUNO, J. — J. Phys. Soc. Japan, *16*, 1574 (1961).
- (8) International Tables for X-ray Crystallography I. Kynoch Press. Birmingham (1952).
- (9) MARTÍNEZ RIPOLL, M. — Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1970).
- (10) IHARA, M., KROGH-MOE, J. — Acta Cryst., *20*, 132 (1966).
- (11) FURUSETH, S., KJESHUS, A. — Acta Cryst., *18*, 320 (1965).
- (12) TAKÉUCHI, Y., HAGA, N. — Z. Krist., *130*, 254 (1969).
- (13) DOWNIE, T. C., HARRISON, W., RASPER, E. S., HEPWORTH, M. A. — Acta Cryst., *B27*, 706 (1971).
- (14) NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L., TALBOT, J. H. — Acta Cryst., *6*, 720 (1953).
- (15) NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. — Acta Cryst., *4*, 35 (1951).
- (16) MOROSIN, B., GRAEBER, E. J. — Acta Cryst., *16*, 1176 (1963).
- (17) NAKAHARA, A., SAITO, Y., KUROYA, H. — Bull. Chem. Soc. Japan, *25*, 331 (1952).
- (18) NAKATSU, D., SAITO, Y., KUROYA, H. — Bull. Chem. Soc. Japan, *29*, 428 (1956).
- (19) VISWANATHAN, K. S., KANCHUR, N. R. — Acta Cryst., *14*, 675 (1961).
- (20) GONZÁLEZ ALVAREZ, D., NAVARRO, M. A., ORO, L. A., GÓMEZ BELTRÁN, F. — Rev. Acad. Ciencias, *XXVII*, 3 (1972).
- (21) LEVY, H. A. — Acta Cryst., *9*, 679 (1956).
- (22) ZACHARIASEN, W. H., PLETINGER, H. A. — Acta Cryst., *12*, 526 (1959).
- (23) HELM, D. H., HOSSAIN, H. B. — Acta Cryst., *B25*, 457 (1969).
- (24) FREEMANN, H. C. — *The Biochemistry of Copper*. New York Ac. Press. (1966).
- (25) FRASER, K. A., HARDING, H. M. — J. Chem. Soc., *A*, 415 (1967).
- (26) NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. — Acta Cryst., *6*, 501 (1953).
- (27) CHANG, S. C., JEFFREY, G. A. — Acta Cryst., *B26*, 673 (1970).
- (28) COTTON, F. A., DE BOER, B. G., LA PRADE, M. D., RIPAL, J. R., UCKO, D. A. — Acta Cryst., *B27*, 1664 (1971).
- (29) NOGUCHI, T. — Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 99 (1962).
- (30) PAULING, L. — *The chemical Bond*. Ithaca, Cornell Univ. Press (1966).
- (31) JONSSON, P. G. — Acta Cryst., *B27*, 893 (1971).
- (32) GALIGNE, J. L., MOURET, M., FALGUEIRETTES, J. — Acta Cryst., *B26*, 368 (1970).
- (33) WELLS, A. F. — *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford Univ. Press (1962).
- (34) GATTOW, G., ZEMANN, J. — Anorg. Allgem. Chem., *293*, 233 (1958).
- (35) BODTKER-NAESS, G., HASSEL, O. — *Norske Videnkaps Akad. Oslo I. Mat. Natury*. K1. núm. 4 (1933).
- (36) NARDELLI, M., CAVALCA, L., BRAIBAUTI, A. — Gazz. Chim. Ital. *86*, 867 (1956).
- (37) International Tables for X-ray Crystallography III. Kynoch Press. Birmingham (1962).
- (38) STOUT, G. H., JENSEN, L. H. — *X-Ray Structure Determination*. Collier-Mac Millan Ltd. London (1968).

INTERACCIONES IONICAS EN CROMATOGRAFIA INORGANICA SOBRE PAPEL. II. ELUYENTES CON ACIDOS

P O R

J. BELTRÁN MARTÍNEZ y J. FAUS PAYÁ

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

Abstract

Behaviour of several salts of the alkali metals, when are chromatografied with eluents containing SO_2H_2 , NO_3H , ClH , CH_3COOH or SO_2 aq. is studied. In these systems can be produced displacement reactions according to $\text{A}^-\text{B}^+ + \text{C}^-\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{A}^-\text{H}^+ + \text{C}^-\text{B}^+$. The relative migration velocity of the acid of eluent C^-H^+ , and the displaced acid, A^-H^+ , is very important because affect to velocity of the displacement. Other factors are analyzed.

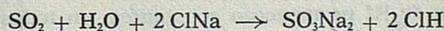
Introducción

En una comunicación anterior (1) iniciamos el estudio de las reacciones de desplazamiento iónico en cromatografía sobre papel, centrandó nuestra atención en el comportamiento de sales en eluyentes simples, esto es, constituidos por mezclas binarias de un disolvente orgánico y agua. Como la mayor parte de los sistemas eluyentes utilizados en cromatografía inorgánica, contienen además un ácido, es importante estudiar el comportamiento de sales en este tipo de eluyentes. En este caso los desplazamientos son del tipo $\text{A}^-\text{B}^+ + \text{C}^-\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{A}^-\text{H}^+ + \text{C}^-\text{B}^+$, estando el par C^-H^+ en gran exceso ya que va siendo aportado continuamente por el eluyente.

Estos procesos de desplazamiento aparecen mencionados en la bibliografía sobre cromatografía inorgánica, y por ejemplo Wells (2) menciona cómo al eluir, en una columna de celulosa, sulfato de níquel con un eluyente formado por acetona que contiene ácido clorhídrico, el sulfato de níquel va siendo convertido en cloruro de níquel, al tiempo que en el eluido aparece ácido sulfúrico.

Las reacciones de desplazamiento en condiciones cromatográficas no son las que cabría esperar de acuerdo con las fuerzas relativas de los ácidos C^-H^+ y A^-H^+ , quedando gobernadas ante todo por las velocidades relativas de migración de los cuatro pares iónicos A^-B^+ , C^-H^+ , A^-H^+ y C^-B^+ .

Así utilizando eluyentes saturados de SO_2 hemos comprobado que se producen desplazamientos que se pueden representar por la ecuación:



que corresponden a un desplazamiento de un ácido fuerte por un ácido débil. En cambio el NO_3H disuelto en acetona produce solamente desplazamientos lentos e incompletos de otros ácidos y aunque ácidos como el CH_3COOH produzcan los desplazamientos con más dificultad que el ClH por ejemplo, no podríamos afirmar, en principio, que ello se debe precisamente a la relación de la fuerza como ácidos.

Las divergencias entre las reacciones de desplazamiento de unos ácidos por otros en condiciones cromatográficas y las mismas reacciones en condiciones normales ofrecen posibilidades sugestivas que nos hicieron abordar su estudio sistemático.

Método experimental

El método y las condiciones de trabajo así como los reactivos de identificación se han descrito anteriormente (1).

Las manchas ácidas se detectan con una disolución de azul de timol en acetona.

La elución de ioduros en acetona-NO₃H 2N (80:20) no puede efectuarse de la misma forma que las demás experiencias, pues se produce la autoxidación de los mismos; al final de la elución no se pueden identificar ioduros, habiéndose oxidado a I₂ en su totalidad. Esto es debido a que como el IH desplazado se mueve más despacio que el NO₃H se encuentra siempre en medio ácido con lo que se ve favorecido el proceso de autoxidación, que sobre el papel cromatográfico se acentúa más debido a la gran superficie de contacto con el aire. Este fenómeno se puede evitar utilizando una cámara cromatográfica especial, en la que la elución se realiza en atmósfera de CO₂, fuera del contacto con el O₂ del aire.

Resultados

A. Eluyentes con ácidos fuertes

Hemos realizado varias series de experiencias en las que se cromatografiaban distintas sales (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) de litio, sodio y potasio en los siguientes eluyentes: acetona-ClH 2N (80:20), acetona-NO₃H 2N (80:20) y acetona-SO₄H₂ 2N (80:20), revelando en cada caso la posición del anión y el catión de la sal eluida, así como la de cualquier otra especie iónica presente sobre el papel. De esta forma es posible conocer qué asociaciones anión-catión existen en cada caso.

1. ELUYENTE ACETONA-SO₄H₂ 2N (80:20)

En la tabla I se indican los resultados obtenidos. En todos los casos se observa migración por separado del anión y el catión de la sal; el R_f del catión no se ve afectado por el anión presente inicialmente, permaneciendo constante y viceversa. En la figura 1 se observan los resultados obtenidos con el NO₃K. El K⁺ presenta un R_f = 0,14, el NO₃⁻ forma una mancha acampanada con la base con R_f = 0,78 y el vértice R_f = 0,92. El frente de SO₄⁼ (anión del eluyente) se extiende hasta R_f = 0,78. Al revelar con un indicador de pH (azul de timol) aparece como zona ácida toda la cubierta por el sulfato y nitrato. Queda en evidencia que después de la elución el potasio está en forma de sulfato y el NO₃⁻ en forma de ácido nítrico. Se ha producido por completo una reacción de desplazamiento iónico según la ecuación $SO_4H_2 + 2 NO_3K \rightleftharpoons SO_4K_2 + 2 NO_3H$.

Para las demás sales de potasio y para las de litio y sodio los resultados son similares. Se produce en todos los casos un desplazamiento completo del anión que acompaña inicialmente al catión por los SO₄⁼ del eluyente, quedando el anión en forma de ácido libre; por eso los valores de R_f permanecen constantes; en todos los casos se mide el del mismo par iónico.

TABLA I

Valores de R_f (anión y catión) de distintas sales de los metales alcalinos eluidas en acetona- SO_4H_2 2N (80:20)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
F ⁻		0,22	0,14
		0,97	0,97
Cl ⁻	0,44	0,22	0,14
	0,68	0,68	0,68
Br ⁻		0,22	0,14
		0,80	0,80
I ⁻		0,22	0,14
		0,85	0,85
NO ₃ ⁻	0,44	0,22	0,14
	0,92	0,92	0,92
SO ₄ ⁼	0,44	0,22	0,14
	-	-	-

figura 1

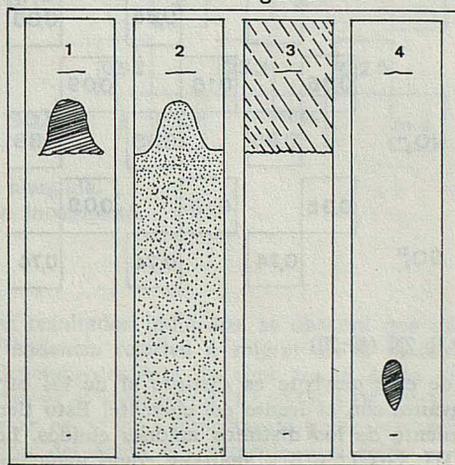


FIG. 1. — Cromatograma de NO_3K en acetona- SO_4H_2 2N (80:20)
1) revelado de nitrato, 2) pH, 3) Sulfato, 4) Potasio

2. ELUYENTE ACETONA-ClH 2N (80:20)

En la tabla II se indican los resultados obtenidos que son similares a los del sistema acetona-SO₄H₂ 2N. En todos los casos se produce el desplazamiento completo del anión de la sal eluida por el cloruro del eluyente. El frente ácido del eluyente presenta un Rf relativamente bajo (0.72), mostrando todos los ácidos desplazados una tendencia a migrar mayor que la del ClH. El FH, NO₃H, IH dan manchas acampanadas muy pronunciadas y el BrH y SO₄H₂ más recogidas sobre el frente de ClH. El Rf de los cationes es independiente del anión de la sal utilizada ya que al final de la elución siempre están en forma de cloruros.

TABLA II

Valores de Rf (anión y catión) de distintas sales de los metales alcalinos eluidas en acetona-ClH 2N (80:20)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
		0,16	0,09
F ⁻		0,97	0,97
	0,35	0,16	0,09
Cl ⁻	-	-	-
		0,16	0,09
Br ⁻		0,75	0,75
		0,16	0,09
I ⁻		0,85	0,85
	0,35	0,16	0,09
NO ₃ ⁻	0,88	0,88	0,88
	0,35	0,16	0,09
SO ₄ ⁼	0,74	0,74	0,74

3. ELUYENTE ACETONA-NO₃H 2N (80:20)

El comportamiento de este eluyente es distinto al de los otros dos. No se observa frente ácido, el NO₃H avanza con el frente del eluyente. Esto tiene repercusiones importantes en el comportamiento de los distintos aniones eluidos. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla III. Los I⁻ y Br⁻ aparecen como manchas redondeadas del ácido libre correspondiente; para los cloruros y sulfatos el desplazamiento es completo en los casos más favorables (sales de potasio), aunque quedan formando manchas muy alarga-

das sobre el papel; en otros casos es incompleto o puede inhibirse totalmente. El K^+ presenta un R_f constante, independiente de la sal eluida, pero en el caso de los cloruros y sulfatos de litio y sodio se observan desviaciones respecto al valor de R_f del nitrato correspondiente, debido a que en estos casos no se producen los desplazamientos iónicos.

TABLA III

Valores de R_f (anión y catión) de distintas sales de los metales alcalinos en acetona- NO_3H 2N (80:20)

	Li^+	Na^+	K^+
		0,38	0,25
F^-		1,00	1,00
	0,52	0,35	0,25
Cl^-	0,52	m.a.	m.a.
		0,38	0,25
Br^-		0,70	0,70
		0,38	0,25
I^-		0,84	0,84
	0,63	0,38	0,25
NO_3^-	-	-	-
	0,53	0,33	0,25
$SO_4^{=}$	0,53	m.a.	m.a.

m.a. = mancha muy alargada.

* = desplazamiento incompleto.

4. DISCUSIÓN

Si nos fijamos en los resultados indicados, se observa que cada anión, en forma de ácido libre, tiene una tendencia relativa a migrar en el medio hidroacetónico que se mantiene constante, independientemente de cual sea el ácido del eluyente. En sentido decreciente de R_f el orden es el siguiente: $FH \succ NO_3H \succ IH \succ BrH \succ SO_4H_2 \succ ClH$. Esta distinta tendencia a migrar es de gran importancia, pues se observa que la diferencia en la velocidad de migración del ácido del eluyente y el ácido a desplazar es un factor determinante del comportamiento del sistema. Si el ácido a desplazar emigra más rápidamente que el ácido del eluyente, forma una mancha acampanada cuya base está en el frente ácido del eluyente. (Ver figura 1). En estos casos el anión y el catión de la sal

emigran completamente separados. Cuando la tendencia a migrar del ácido a desplazar es sólo ligeramente mayor que la del ácido del eluyente los resultados son similares pero varía la forma de la mancha que es algo achatada y se encuentra parcialmente por debajo del frente ácido (ejemplo, Br^- en SO_3H_2 , SO_4^{2-} en ClH) (ver figura 2a).

Si el ácido a desplazar tiene un R_f ligeramente inferior al del frente ácido del eluyente, la mancha empieza a alargarse pero el desplazamiento aún es perfecto (ejemplo: Br^- en NO_3H , Cl^- en SO_3H_2). Ver figura 2b. Por último, si el ácido a desplazar tiene una tendencia a migrar acusadamente inferior a la del eluyente, forma una mancha alargada sobre el papel y el desplazamiento no es bueno (ver figura 2c). Según la naturaleza del catión de la sal eluida puede ser parcial o inhibirse por completo, con lo que se producirá migración conjunta del anión y el catión de la sal. (Ejemplo: SO_4^{2-} y Cl^- en NO_3H).

figura 2

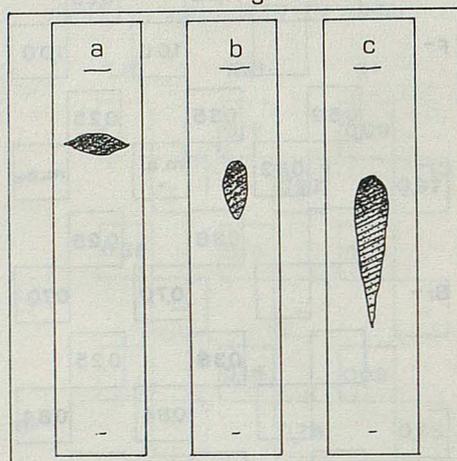


FIG. 2. — a) Cromatograma de BrNa en acetona- SO_3H_2 2N (80:20) revelado del bromuro. — b) Cromatograma de ClNa en acetona- SO_3H_2 2N (80:20) revelado del cloruro c) Cromatograma de ClNa en acetona- NO_3H 2N (80:20) mancha de cloruro

En estos sistemas los desplazamientos son del tipo $\text{AB} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{CB}$, donde AB es la sal eluida, CH el ácido del eluyente y AH el ácido desplazado. Es obvio que para que se produzca desplazamiento es necesario que CB y AH tengan distinto R_f . Si CB o AH son los más rápidos se producirá el desplazamiento, que se verá favorecido por el exceso de iones C^- y H^+ , respectivamente, aportados por el eluyente. Si es AB el par iónico de R_f mayor emigrará como tal y no se producirá desplazamiento. Estando CH en exceso su velocidad de migración debería esperarse que no tuviese importancia en el comportamiento del sistema: en cambio vemos que su influencia es determinante. Si $R_f \text{ AH} > R_f \text{ CH}$ el desplazamiento es bueno, pero si $R_f \text{ AH} < R_f \text{ CH}$ el desplazamiento es incompleto o no se produce (en las condiciones experimentales indicadas, esto es elución de 1 micromol de la sal y concentración 2N para el ácido del eluyente). No obstante este comportamiento puede racionalizarse con el mismo tipo de argumentación simple utilizada anteriormente (1). Cuando el ácido a desplazar es el más rápido, el ácido del eluyente es muy «eficaz» ya que todos los pares iónicos C-H^+ pueden actuar sobre AB para dar AH. Cuando el ácido del eluyente es el más rápido no es tan eficaz ya que una gran parte de los CH se irán por delante sin interaccionar con AB debido a su gran velocidad de migración; como siguen siendo aportados continuamente el desplazamiento se sigue efectuando pero más lentamente. En estos casos la «concentración

eficaz» es menor que la concentración real. La diferencia entre uno y otro tipo de comportamiento radica en la velocidad a la que se produce el fenómeno. Cuando el ácido a desplazar es el más rápido el desplazamiento tiene lugar rápidamente en los primeros pasos del proceso, de forma que al cabo de unos pocos centímetros de elución se ha realizado completamente, produciéndose a partir de entonces la migración independiente del ácido desplazado AH y de la sal del catión correspondiente al ácido del eluyente, CB, no existiendo ya nada de AB. En el segundo caso el desplazamiento se verifica más lentamente; se inicia en los primeros pasos de la elución y se continúa durante todo el tiempo que dura la experiencia a través de una mayor longitud de papel. El ácido AH va dejando una mancha alargada a medida que se va formando.

Estos hechos pueden ponerse en evidencia si se revela el cromatograma a distintos intervalos de elución; de esta forma se puede llegar a conocer la evolución del sistema con el tiempo. Un comportamiento del primer tipo lo presenta el IK en acetona-ClH 2N (80:20).

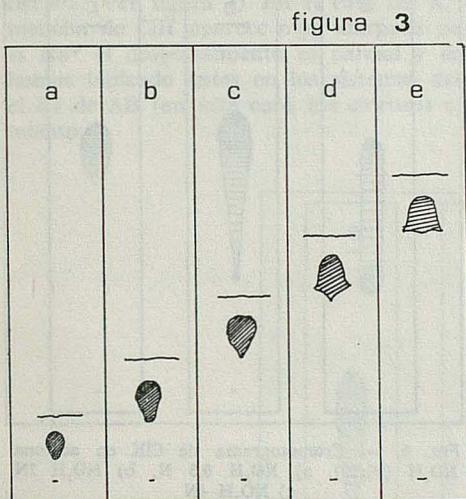


FIG. 3. — Cromatograma de IK en acetona-ClH 2N (80:20). Revelado del yoduro a los 2, 4, 6, 8 y 10 cm. de elución.

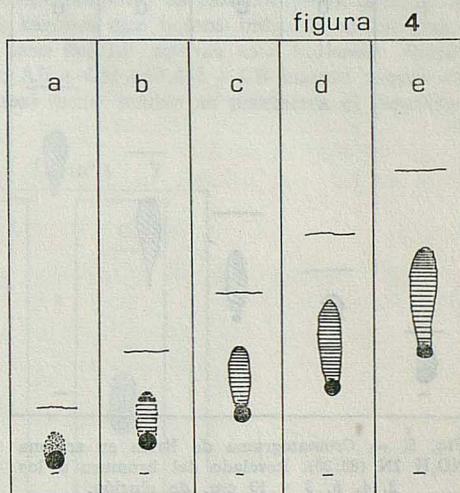


FIG. 4. — Cromatograma de ClNa en acetona-NO₂H 2N (80:20). Revelado de cloruros a los 2, 4, 6, 8 y 10 cm. de elución.

En la figura 3 se observa el resultado de cromatografiar 1 micromol de la sal, revelando el cromatograma a los 2, 4, 6, 8 y 10 cm. de elución respectivamente. Se observa que desde los primeros pasos el desplazamiento es completo. Antes de los 4 cm. el I- en forma de IH está separado completamente del K⁺ que queda en forma de ClK. A los 10 cm. de elución el cromatograma adquiere ya el aspecto que presenta después de una elución normal de 20 cm. En cambio la elución de ClNa en acetona-NO₂H 2N (80:20) representa el segundo tipo de comportamiento. En la figura 4 se observan los resultados obtenidos en una experiencia similar a la anterior. En este caso el ácido a desplazar, ClH, se mueve bastante más despacio que el del eluyente, NO₂H, que avanza con el frente del mismo. A los 2 cm. de elución prácticamente todos los Cl⁻ están en forma de ClNa; una ligera mancha por encima de la de ClNa nos indica que se ha iniciado el desplazamiento. En los cromatogramas siguientes se observa como éste continúa produciéndose. La mancha de ClH es muy alargada porque se va formando continuamente durante todo el proceso de elución. A los 20 cm. el desplazamiento es aún incompleto.

En realidad entre estos dos tipos de comportamiento no existe un límite bien definido, sino que se observa una variación continua según la diferencia de velocidad entre

el ácido a desplazar y el del eluyente; cuanto más lento es el primero respecto al segundo, se necesita más longitud de papel para que se produzca el desplazamiento completo.

Así el comportamiento del BrNa en acetona- NO_3H 2N (80:20) es intermedio entre los dos indicados. (Ver figura 5). Al revelar el cromatograma a los 2 cm. de elución se observan dos manchas de bromuro de casi la misma intensidad, a los 4 y 6 cm. se va intensificando progresivamente la mancha de BrH a costa de la de BrNa que va reduciéndose cada vez más, y a los 8 cm., el desplazamiento es completo prácticamente. En una elución normal de 20 cm. de longitud el desplazamiento es perfecto, como en el caso de IK en el eluyente con ClH, pero por ser el BrH más lento que el NO_3H , se necesita una mayor longitud de papel para que se verifique.

figura 5

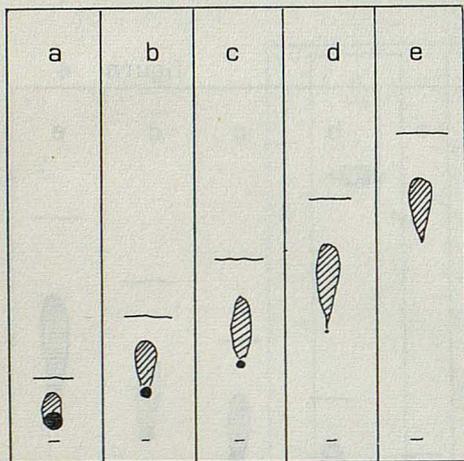


FIG. 5. — Cromatograma de BrNa en acetona NO_3H 2N (80:20). Revelado del bromuro a los 2, 4, 6, 8 y 10 cm. de elución.

figura 6

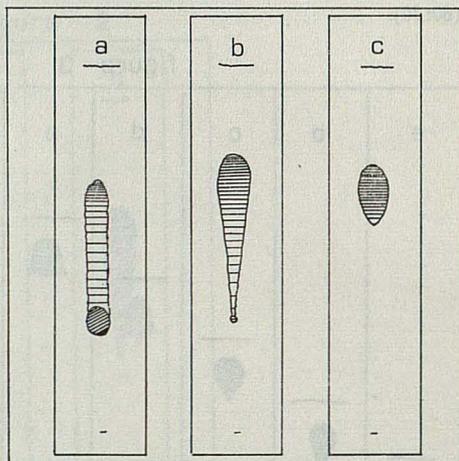


FIG. 6. — Cromatograma de ClK en acetona NO_3H (80:20), a) NO_3H 0,5 N, b) NO_3H 2N c) NO_3H 4N

Hay que resaltar que los razonamientos utilizados no constituyen una explicación de los hechos observados, sino que son más bien un intento de establecer algunas reglas empíricas simples que permitan comprender y predecir el comportamiento de un sistema cromatográfico. Cuando se conozca mejor la relación entre el comportamiento cromatográfico de una sustancia con su estructura y propiedades se podrá interpretar con más profundidad estos fenómenos. En nuestro caso, por ejemplo, el comportamiento diferencial de NO_3H respecto al ClH o SO_4H_2 posiblemente esté relacionado al hecho de que en disolventes orgánicos como éteres y cetonas el NO_3H sea un ácido más débil que los otros dos (3).

Hemos visto que en aquellos casos en que el ácido a desplazar se mueve más lentamente que el del eluyente el desplazamiento es incompleto; como hemos indicado antes, se puede interpretar este hecho admitiendo que la «concentración efectiva» del ácido del eluyente es menor que la real, es decir que el exceso teórico del par iónico del eluyente se ve muy disminuido. Estos sistemas deben ser pues muy sensibles a las variaciones en la concentración del ácido del eluyente. Aumentando o disminuyendo ésta se podrá favorecer o inhibir más el desplazamiento.

En la figura 6 se observan los resultados de cromatografiar 1 micromol de ClK en acetona- NO_3H (80:20) variando la concentración del ácido del eluyente. Cuando el NO_3H es 0,5 N el desplazamiento es muy incompleto quedando gran parte de los cloruros en

forma de ClK. Al aumentar la concentración a 2N prácticamente se desplazan todos los cloruros del K^+ dando una mancha muy alargada de ClH. Cuando el eluyente contiene NO_3H 4N el desplazamiento es completo, siendo la mancha de ClH mucho más recogida, prueba de que el desplazamiento ha sido más rápido. Se obtienen resultados análogos cuando se varía la cantidad de sal eluida manteniendo constante la concentración del ácido nítrico del eluyente, pues se modifica igualmente la relación entre la cantidad de sal eluida y la del ácido del eluyente.

El comportamiento de un sistema cromatográfico es función de la velocidad relativa de migración de los distintos pares iónicos presentes, por lo tanto debe esperarse que en el desplazamiento del anión de una sal por el anión del ácido del eluyente, influya la naturaleza del catión de la sal eluida. Este hecho puede pasar inadvertido en muchos sistemas, por quedar enmascarado por otros factores más importantes, pero en algunos casos puede ser el factor determinante del comportamiento del sistema. Un ejemplo claro nos lo proporciona el comportamiento de los cloruros alcalinos en acetona- NO_3H 2N (80:20). (Ver figura 7). En el caso del K^+ el desplazamiento es casi completo, aunque la mancha de ClH aparece muy alargada por las razones que hemos indicado antes; para el Na^+ el desplazamiento es parcial y en el caso del Li^+ apenas está indicado. Como hemos indicado antes en los sistemas del tipo $AB + CH \rightleftharpoons AH + CB$ cuanto mayor es el R_f de AB (en este caso los cloruros alcalinos) tanto menos se producirá el desplazamiento.

figura 7

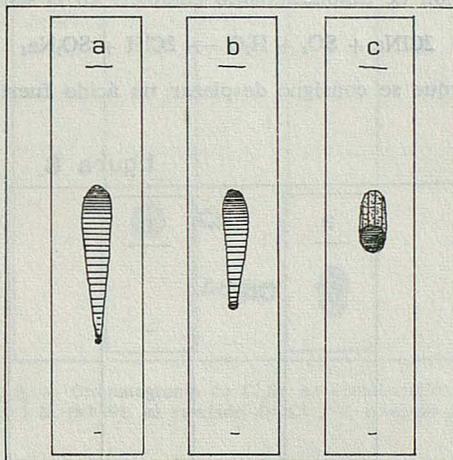


Fig. 7. — Cromatograma de los cloruros alcalinos en acetona NO_3H 2N (80:20), a) ClK, b) ClNa, c) ClLi. Revelado de cloruros.

Por último hay que indicar que si se modifica la naturaleza del disolvente orgánico del eluyente se modificarán los valores de R_f de los distintos pares iónicos, y por lo tanto el comportamiento del sistema. En definitiva, aunque estos sistemas son algo más complicados que los estudiados anteriormente (1) los factores que determinan su comportamiento son los mismos: velocidad relativa de migración de los distintos pares iónicos posibles, y cantidades relativas de los mismos.

B. Eluyentes con ácidos débiles

1. ELUYENTE ACETONA-CH₃COOH 2N (80:20)

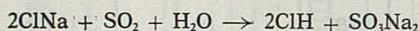
En las experiencias que hemos realizado con este eluyente no hemos observado ninguna reacción de desplazamiento iónico, produciéndose la migración conjunta del anión y catión de la sal eluida. No obstante algunos autores (4) utilizando eluyentes con una gran cantidad de acético glacial, han conseguido desplazamientos parciales con formación de manchas múltiples.

2. ELUYENTES CON SO₂

El comportamiento de sistemas que contienen SO₂ como ácido del eluyente, depende mucho de la composición del mismo, y será estudiado con detalle en un próximo artículo. Podemos indicar aquí, sin embargo, que en ciertas condiciones se pueden conseguir desplazamientos iónicos perfectos.

En la figura 8 se indican los resultados obtenidos al cromatografiar 1 micromol de ClNa en un eluyente de composición: Etanol absoluto saturado de SO₂-metanol sat. de SO₂-H₂O sat. de SO₂ (50:30:20) realizando la elución en la nevera a unos 5° C de temperatura aproximadamente.

Se produce una reacción de desplazamiento completa en el sentido



reacción interesante porque se consigue desplazar un ácido fuerte de sus sales con un ácido débil.

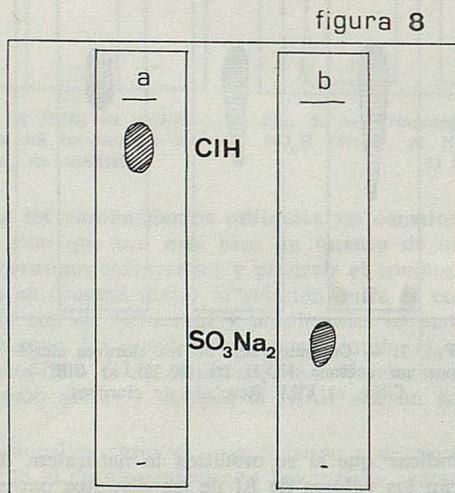


FIG. 8. — Cromatograma de ClNa en etanol saturado de SO₂-metanol sat. de SO₂-H₂O sat. de SO₂ (50:30:20). — Elución a 5° C. — a) revelado de Cl⁻, b) revelado de Na⁺.

C. Eluyentes con sales

En aquellos casos en que el ácido del eluyente no es capaz de producir la sustitución iónica del anión de la sal eluida, se puede conseguir mediante la adición al eluyente de una sal adecuada. Así, por ejemplo, cuando se eluye Cl_2Sr en acetona- CH_3COOH 2N (80:20) no se observa desplazamiento iónico produciéndose la migración del Cl_2Sr como tal. Si el eluyente utilizado es acetona- CH_3COOH 2N en CH_3COOLi 1 M (80:20) el comportamiento es muy diferente produciéndose un desplazamiento iónico total según la ecuación



Ver figura 9. Este tipo de desplazamiento se rige por los mismos principios establecidos en los apartados anteriores, por lo que para asegurar un buen desplazamiento deberá procurarse que el catión de la sal añadida al eluyente sea capaz de formar con los aniones de la sal eluida el par más rápido del sistema.

figura 9

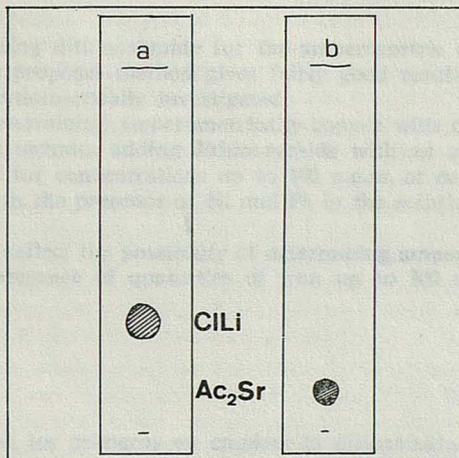


FIG. 9. — Cromatograma de Cl_2Sr en etanol-acético 2N en AcLi 1 M (80:20). a) revelado de Cl^- , b) revelado de Sr^{+2}

Agradecimientos

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. BELTRÁN MARTÍNEZ y J. FAUS PAYÁ. (Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 28, 127 (1973).
- (2) R. A. WELLS Quart. Rev. 7, 317 (1953).
- (3) R. M. DIAMOND, D. G. TUCK. *Progress in Inorganic Chemistry*, 2, 157 (1960).
- (4) F. H. POLLARD y col. J. Chem. Soc. 4332 (1955).

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE COBRE CON DITIOXAMIDA

P O R

J. BERNAL NIEVAS, J. AZNÁREZ ALDUAN, J. F. CACHO PALOMAR
y J. R. CASTILLO SUÁREZ

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de Zaragoza (España)

Abstract

The possibility of using dithiooxamide for the amperometric determination of copper has been studied. The proposed method gives fairly good results for concentrations of higher than those potentiometrically investigated.

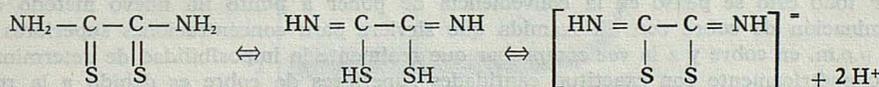
The possibility of determining amperometrically copper with dithiooxamide is studied by means of automatic technics adding dithiooxamide with an automatic drop-measurer. The results are correct for concentrations up to 100 p.p.m. of copper.

The possible effects in the presence of Ni and Fe in the solutions accompanying to the copper are studied.

The obtained results reflect the possibility of determining amperometrically copper with dithiooxamide in the presence of quantities of iron up to 300 times higher than those of copper.

Introducción

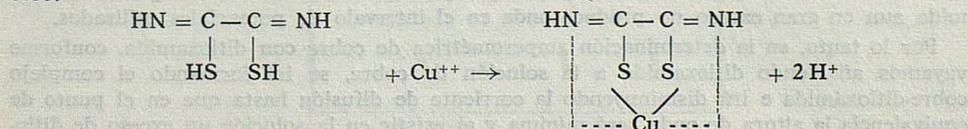
Ray y Ray (1) fueron los primeros en emplear la ditiooxamida como agente valorante. Feigl (2) estableció que este reactivo en solución presenta un equilibrio tautomérico:



La ditiooxamida forma complejos quelatos 1:1 con cinc, paladio, cobalto y níquel, solamente en medio neutro o amoniacal.

Con hierro, plata, mercurio y cadmio forma compuestos inestables que en medio ácido se descomponen fácilmente produciendo sulfuros. También forma un complejo con el platino en medio ácido, de intenso color rojo, por lo que la ditiooxamida es un excelente reactivo de identificación del platino.

La reacción de la ditiooxamida con el cobre en medio ácido transcurre según el proceso:



El complejo formado con el cobre es verdaderamente estable a temperatura ambiente y la reacción muy sensible, ya que pueden detectarse cantidades de 0,006 microgramos de cobre a una dilución de 1 parte en 2.500.000 (4).

La ditioxiámidá ha sido empleada para determinar potenciométricamente plata (3) (8), cobre (4) (8), y mercurio (5), así como plata y cobre simultáneamente en una misma muestra (7) (8).

En estos trabajos encontramos que las soluciones de ditioxiámidá son preparadas por pesada directa, pero en las determinaciones realizadas tanto por L. Kalbus (3), (5), (7) como por V. W. Meloche y L. Kalbus (4) no coincide la molaridad de la solución de ditioxiámidá con los resultados obtenidos al determinar cantidades conocidas de cobre.

Encontrando que la molaridad es ligeramente superior, del orden del 4,5 %, a la que le correspondería por el peso empleado en hacer la solución, atribuyendo dicha anomalía a la presencia de metales pesados en el agua o reactivos empleados.

Nosotros ya establecimos en un trabajo anterior (8) que la solución de ditioxiámidá solamente era estable unos diez días produciéndose la descomposición de la misma, probablemente por hidrólisis, y siendo la causa de las desviaciones mencionadas.

También se observan en los trabajos de L. Kalbus (3), (7) y V. W. Meloche, L. Kalbus (4) algunos otros inconvenientes tales como el bajo poder amortiguador del ftalato ácido de potasio empleado por ellos así como la introducción de un electrodo de calomelanos que hacía que los valores hallados para las determinaciones de plata fueran ligeramente bajos debido a la introducción de cloruros en la solución a investigar.

En un trabajo anterior (8) se realizó la determinación automática potenciométrica de plata y cobre con ditioxiámidá anulando los citados inconvenientes y mejorando la selectividad y sensibilidad del método.

En la determinación potenciométrica del cobre con ditioxiámidá realizada con electrodo indicador de plata y de referencia uno de mercurio-sulfato mercurioso (6), (8), se observó que para concentraciones superiores a 10 p.p.m. en cobre los resultados potenciométricos obtenidos presentaban errores apreciables, que para soluciones de 20 a 50 p.p.m. eran del 3 al 4 % y para concentraciones de 50 a 100 p.p.m. ascendían ya al 6-7 %. Para concentraciones inferiores a 10 p.p.m. los resultados eran correctos.

La causa de que el método potenciométrico no fuera exacto para concentraciones superiores en cobre a las 10 p.p.m. parece debida al uso de un electrodo indicador de plata, que actuando como electrodo de tercera especie, hacía que el salto de potencial fuese haciéndose cada vez más pequeño (Fig. 1) y por lo tanto la determinación del punto de equivalencia cada vez más errónea.

Por todo esto se pensó en la conveniencia de poner a punto un nuevo método de determinación de cobre con ditioxiámidá que sirviera para concentraciones superiores a las 10 p.p.m. en cobre y a la vez comprobar que realmente la imposibilidad de determinar potenciométricamente con exactitud cantidades superiores de cobre es debido a la respuesta de los electrodos empleados y no a procesos químicos en la solución.

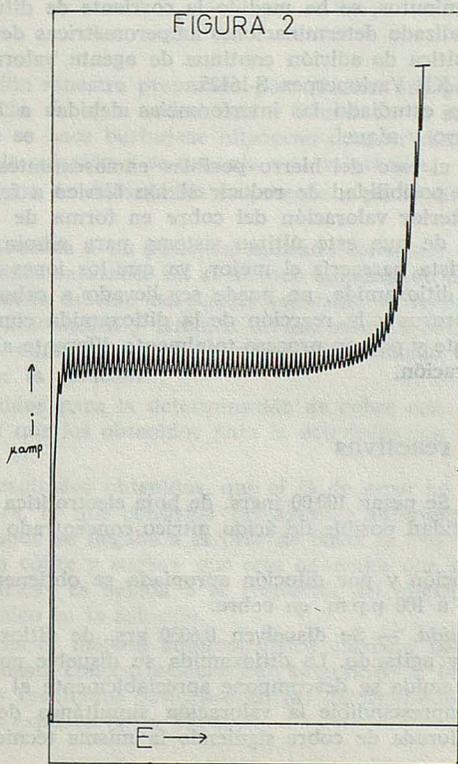
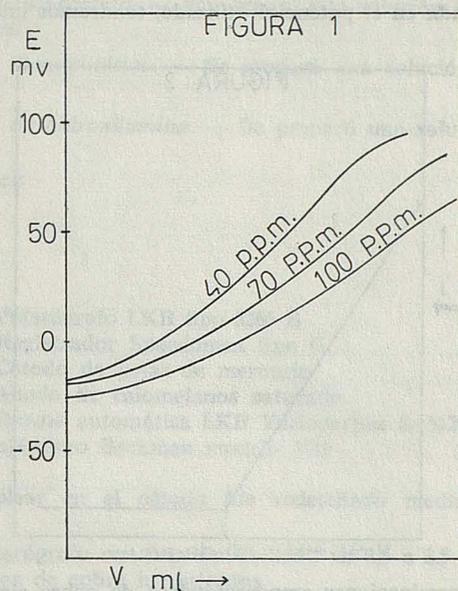
Después de haber realizado diversos estudios polarográficos con las soluciones de cobre de concentraciones 30 a 100 p.p.m. para hallar las condiciones óptimas de pH y electrolito base encontramos que los mejores resultados se obtienen con ácido acético-acetato 0,1 M para un pH = 4,50 — 4,60.

En la figura 2 se muestra un polarograma de una solución de cobre.

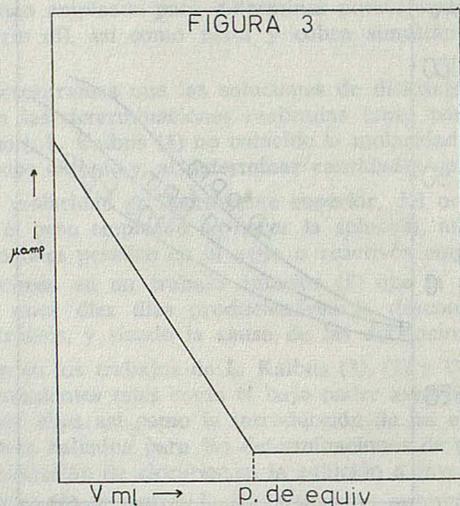
Se obtuvieron posteriormente polarogramas de soluciones de ditioxiámidá, en las mismas condiciones de electrolito base y pH que para el cobre observando que la ditioxiámidá aun en gran exceso no produce onda en el intervalo de potenciales utilizados.

Por lo tanto, en la determinación amperométrica de cobre con ditioxiámidá, conforme vayamos añadiendo ditioxiámidá a la solución de cobre, se irá formando el complejo cobre-ditioxiámidá e irá disminuyendo la corriente de difusión hasta que en el punto de equivalencia la altura de onda será mínima y al existir en la solución un exceso de ditio-

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE COBRE CON DITIOXAMIDA



xamida y ésta no dar onda en el potencial utilizado, tendremos una curva en L tal como la de la figura 3.



Se han realizado determinaciones amperométricas de cobre siguiendo la técnica normal, en la que después de cada adición de ditionxamida y previo paso de nitrógeno por la solución durante cinco minutos, se ha medido la corriente de difusión.

Igualmente se han realizado determinaciones amperométricas de cobre con ditionxamida mediante técnica automática de adición continua de agente valorante (ditionxamida) con una bureta automática LKB Varioperpex S-16125.

A continuación, se han estudiado las interferencias debidas a la presencia de ciertos cationes tales como hierro y níquel.

Estudiando como en el caso del hierro posibles enmascarantes tales como: fosfatos, fluoruros, tartratos y la posibilidad de reducir el ión férrico a ferroso mediante sulfato de hidroxilamina y posterior valoración del cobre en forma de iones cuprosos. Se ha llegado a la conclusión de que este último sistema para eliminar la interferencia del hierro, que a primera vista parecería el mejor, ya que los iones ferrosos no reaccionan en medio ácido con la ditionxamida, no puede ser llevado a cabo ya que el cobre pasa de iones cúpricos a cuprosos y la reacción de la ditionxamida con los iones cuprosos se desarrolla muy lentamente y por un proceso totalmente diferente al de los iones cúpricos, no permitiendo su valoración.

II. Preparación y reactivos

Solución de cobre. — Se pesan 100,00 mgrs. de hoja electrolítica Merck de cobre, disolviendo en la menor cantidad posible de ácido nítrico concentrado y diluyendo a un litro con agua redestilada.

A partir de esta solución y por dilución apropiada se obtienen las distintas soluciones de concentración 30 a 100 p.p.m. en cobre.

Solución de ditionxamida. — Se disuelven 0,6030 grs. de ditionxamida Merck en agua redestilada, calentando y agitando. La ditionxamida se disuelve muy lentamente en frío.

La solución de ditionxamida se descompone apreciablemente al cabo de diez días. Por lo que consideramos imprescindible la valoración simultánea de la solución de ditionxamida con solución valorada de cobre siguiendo la misma técnica que con la muestra desconocida.

Solución tampón acético-acetato. — Se preparó una solución 0,1 M en ácido acético y 0,1 M en acetato sódico.

Solución de fosfato monopotásico. — Se preparó una solución 0,4 M de fosfato monopotásico Merck.

Solución de sulfato de hidroxilamina. — Se preparó una solución al 6 % en agua redestilada.

Trietanolamina Merck

III. Aparatos

Polarógrafo LKB tipo 3266 B
 Registrador Speedomax tipo G
 Cátodo de gotas de mercurio
 Anodo de calomelanos saturado
 Bureta automática LKB Varioperpex S-16125
 pHmetro Beckman modelo 1019

El mercurio a emplear en el cátodo fue redestilado mediante un destilador Gallenkamp.

Se trabajó en el polarógrafo con una sensibilidad de 1,5 a 2,5 microamperios para las distintas concentraciones de cobre investigadas.

IV. Método

A 2 mls. de la solución muestra preparada por dilución apropiada de la solución original se añadieron 5 mls. de agua redestilada y 5 mls. de la solución tampón acético-acetato, posteriormente se hace burbujear nitrógeno durante diez minutos para eliminar el oxígeno presente en la solución y se procede a la valoración.

Después de cada adición de ditionamida se procede a pasar nitrógeno nuevamente por la solución.

La determinación se realiza a un potencial aplicado constante de $-0,25$ voltios, frente al electrodo de calomelanos saturado. En el método amperométrico automático la técnica es la misma excepto que la adición del agente valorante se realiza de una manera continua mediante bureta automática y también de una manera continua se hace pasar nitrógeno que además de eliminar el posible oxígeno introducido con la ditionamida nos sirve para homogeneizar la solución.

Los resultados obtenidos para la determinación de cobre con ditionamida se exponen en la Tabla I, mientras que los obtenidos para la determinación amperométrica automática se dan en la Tabla II.

Se aprecia por los resultados obtenidos, que el % de error no aumenta para mayores concentraciones de cobre, lo que confirma lo expuesto anteriormente en la determinación potenciométrica donde se llegaba a errores de hasta el 7 % para soluciones de concentración 100 p.p.m. en cobre y sugiere que esta anomalía que se observa en las determinaciones potenciométricas es debida a la respuesta del electrodo indicador utilizado y no a un proceso químico en la solución.

Consideramos entonces el método amperométrico correcto para la determinación de cobre con ditionamida hasta concentraciones muy superiores a las posibles con el método potenciométrico. Los resultados obtenidos en las determinaciones efectuadas mediante bureta automática se exponen en la Tabla 2.

TABLA I

<i>Cu p.p.m.</i>	<i>Cu p.p.m. halladas (a)</i>	<i>Desviación</i>	<i>% Error</i>
30,00	29,90	- 0,10	- 0,33
40,00	40,17	+ 0,17	+ 0,42
50,00	49,81	- 0,19	- 0,38
60,00	60,20	+ 0,20	+ 0,33
70,00	70,43	+ 0,43	+ 0,61
80,00	80,26	+ 0,26	+ 0,32
90,00	90,31	+ 0,31	+ 0,34
100,00	100,37	+ 0,37	+ 0,37

(a) Valor medio de cuatro determinaciones.

TABLA 2

<i>Cu p.p.m.</i>	<i>Cu p.p.m. halladas (a)</i>	<i>Desviación</i>	<i>% Error</i>
30,00	29,88	- 0,12	- 0,40
40,00	39,85	- 0,15	- 0,37
50,00	49,78	- 0,22	- 0,44
60,00	59,60	- 0,40	- 0,66
70,00	69,54	- 0,46	- 0,65
80,00	79,45	- 0,55	- 0,68
90,00	89,32	- 0,68	- 0,75
100,00	99,13	- 0,87	- 0,87

(a) Valor medio de cuatro determinaciones.

La velocidad de adición del agente valorante fue del orden de 0,40 ml./minuto.

Se puede apreciar un aumento del error medio cometido en la determinación automática respecto a las realizadas mediante la técnica normal, debido probablemente a una defectuosa homogeneización e incluso a una cierta lentitud del proceso para poder ser realizado automáticamente. Por esto la técnica automática no es muy recomendable en Amperometría, pero de cualquier manera los errores son mínimos y el método automático en este caso es aplicable a la determinación amperométrica de cobre en soluciones cuya concentración no exceda de 100 p.p.m. pues a partir de esta concentración aparecen errores superiores.

V. Interferencias

Como ya se ha indicado anteriormente se ha estudiado la interferencia de algunos cationes que pueden acompañar frecuentemente al cobre en distintas aleaciones, tales como níquel y hierro, y que pueden reaccionar con la ditióxamida e introducirnos errores en la determinación amperométrica de cobre con ditióxamida.

Siguiendo una técnica análoga a la empleada en la determinación de cobre, se han realizado diversas valoraciones de cobre en presencia de cantidades crecientes de níquel hasta llegar a una relación Cu/Ni de 1/100.

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE COBRE CON DITIOXAMIDA

No se ha apreciado ninguna influencia del níquel presente en los valores obtenidos para el cobre, siempre y cuando el pH de la solución se mantenga en 4,50 ya que el níquel no reacciona con la ditioxamida en estas condiciones.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Composición	Determinación experimental (a)	Desviación	% Error
Cu 50,00 Ni 1.000	50,17	+ 0,17	+ 0,34
Cu 50,00 Ni 1.500	50,11	+ 0,11	+ 0,22
Cu 50,00 Ni 2.000	49,93	- 0,07	- 0,14
Cu 50,00 Ni 2.500	50,18	+ 0,18	+ 0,36
Cu 50,00 Ni 3.000	49,86	- 0,14	- 0,28
Cu 50,00 Ni 3.500	49,82	- 0,18	- 0,36
Cu 50,00 Ni 4.000	50,21	+ 0,21	+ 0,42
Cu 50,00 Ni 4.500	49,94	- 0,06	- 0,12
Cu 50,00 Ni 5.000	49,91	- 0,09	- 0,18

(a) Valor medio de cuatro determinaciones.

Para el estudio de la posible interferencia del hierro en la determinación amperométrica de cobre con ditioxamida ha de tenerse en cuenta que el hierro reacciona con la ditioxamida formando un compuesto inestable que se descompone rápidamente produciendo sulfuros.

Por lo tanto, hemos tratado por control del pH o por adición de sustancias capaces de enmascarar el hierro de evitar la reacción hierro-ditioxamida, o de eliminar el hierro presente en la solución muestra.

Una de las posibles aplicaciones que puede tener el método amperométrico de determinación de cobre con ditioxamida, es la valoración de cobre en aceros y fundiciones donde el cobre no debe rebasar el 0,20 % por lo que la relación Cu/Fe puede llegar a ser 1/500 a 1/1.000.

Hemos observado que teniendo la solución muestra a un pH = 4,50 la reacción entre la ditioxamida y el hierro se produce con extraordinaria lentitud, comparada con la velocidad de reacción del cobre con ditioxamida.

De acuerdo con esto y siguiendo la misma técnica que para las soluciones en las que sólo existe cobre presente, se han realizado diversas determinaciones de cobre en presencia de cantidades crecientes de hierro, encontrando que hasta proporciones de 1 a 30 y controlando perfectamente el pH los errores no son altos.

Para cantidades superiores de hierro los errores son altos y los valores hallados no son reproducibles.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

<i>Composición p.p.m.</i>	<i>Determinación experimental (a)</i>	<i>Desviación</i>	<i>% Error</i>
Cu 30,00 Fe 150	30,29	+ 0,29	+ 0,97
Cu 30,00 Fe 300	30,29	+ 0,29	+ 0,97
Cu 30,00 Fe 450	30,34	+ 0,34	+ 1,13
Cu 30,00 Fe 600	30,43	+ 0,43	+ 1,42
Cu 30,00 Fe 750	30,52	+ 0,52	+ 1,74
Cu 30,00 Fe 900	30,62	+ 0,62	+ 2,06

(a) Valor medio de cuatro determinaciones.

Como se ve, los errores están comprendidos entre el 1 y 2 % todos ellos por exceso y crecientes conforme aumenta el hierro presente. Lo que parece confirmar que aun a pH = 4,50 el hierro reacciona algo con la ditioamida produciendo estos errores. Posteriormente se intentaron realizar determinaciones de cobre con ditioamida en presencia de cantidades superiores de hierro a la relación 1/30, tratando de enmascarar el hierro presente mediante fosfatos, fluoruros o tartratos, sin conseguir ningún resultado positivo.

Siguiendo una técnica análoga a la empleada por M. Pryszevska y E. Krzeszowska (9) con la que determinan amperométricamente cobre con tioacetamida, se adicionó a la solución muestra sulfato de hidroxilamina reduciendo los iones férricos a ferrosos. De esta forma conseguíamos que no reaccionase el hierro presente con la ditioamida pero nos encontrábamos con el inconveniente de que los iones cúpricos se habían reducido también a cuprosos y el ión cuproso reacciona tan lentamente con la ditioamida que era imposible la valoración amperométrica, lo que nos hizo desechar este método.

Por último tratamos de enmascarar el hierro con trietanolamina manteniendo el pH de la solución en 4,50.

Los resultados obtenidos al determinar cobre en presencia de hierro en cantidades hasta 300 veces a las de cobre presente, fueron totalmente reproducibles y los errores obtenidos son tolerables.

DETERMINACIÓN AMPEROMÉTRICA DE COBRE CON DITIOXAMIDA

TABLA 5

<i>Composición p.p.m.</i>	<i>Determinación experimental (a)</i>	<i>Desviación</i>	<i>% Error</i>
Cu 30,00 Fe 6.000	30,56	+ 0,56	+ 1,86
Cu 30,00 Fe 9.000	30,61	+ 0,61	+ 2,03
Cu 40,00 Fe 8.000	40,52	+ 0,52	+ 1,30
Cu 40,00 Fe 12.000	40,59	+ 0,59	+ 1,47
Cu 50,00 Fe 10.000	50,55	+ 0,55	+ 1,10
Cu 50,00 Fe 15.000	50,64	+ 0,64	+ 1,28
Cu 60,00 Fe 12.000	60,48	+ 0,48	+ 0,80
Cu 60,00 Fe 18.000	60,62	+ 0,62	+ 1,03
Cu 70,00 Fe 14.000	70,48	+ 0,48	+ 0,69
Cu 70,00 Fe 21.000	70,69	+ 0,69	+ 0,98
Cu 80,00 Fe 16.000	80,49	+ 0,49	+ 0,62
Cu 80,00 Fe 24.000	80,81	+ 0,81	+ 1,01
Cu 90,00 Fe 18.000	90,51	+ 0,51	+ 0,55
Cu 90,00 Fe 27.000	90,97	+ 0,97	+ 1,07
Cu 100,00 Fe 20.000	100,54	+ 0,54	+ 0,54
Cu 100,00 Fe 30.000	100,98	+ 0,98	+ 0,98

(a) Valor medio de cuatro determinaciones.

Inicialmente se realizaron polarogramas de distintas soluciones de cobre a las que se había añadido trietanolamina en cantidades variables, comprobando que no influía en la onda polarográfica de cobre presente.

Posteriormente se realizaron experiencias polarográficas de soluciones de cobre con trietanolamina a las que se añadieron cantidades crecientes de hierro, después de pasar nitrógeno durante unos diez minutos se realizaron los polarogramas en los que aparecía la misma onda que en el caso de no llevar hierro las soluciones.

Finalmente se realizó la determinación amperométrica de cobre con ditioamida variando las cantidades de hierro, hasta llegar a proporciones de Cu/Fe de 1 a 300.

Por encima de esta proporción los resultados comienzan a presentar errores altos y a no ser reproducibles.

El método seguido es semejante al empleado para la determinación de cobre en soluciones que solamente contengan este ión. A la solución muestra, preparada por conveniente dilución de la solución original, se le añadió 5 mls. de agua redestilada 2 mls. de trietanolamina y 5 mls. de la solución tampón acético-acetato.

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Como puede apreciarse los errores obtenidos en las determinaciones de cobre en las soluciones en las que la proporción Cu/Fe es de 1/200 son menores que en aquellas soluciones en las que la proporción es de 1/300 y desde luego por encima de esta proporción los errores son crecientes.

En un trabajo posterior, vamos a tratar de determinar cobre en aceros y fundiciones, previa extracción de todo el hierro posible y ulterior valoración amperométrica del cobre con ditioamida, enmascarando el hierro no extraído mediante trietanolamina, siguiendo una técnica análoga a la empleada en este trabajo para valorar las soluciones en las que la proporción Cu/Fe no es superior a 1/300.

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. RAY, R. M. RAY. — Quart. J. Indian Chem. Soc. 3, 118 (1926).
- (2) F. FEIGL. — Ibid., 8, 405 (1936).
- (3) L. KALBUS, G. KALBUS. — Anal. Chim. Acta 39, 335 (1967).
- (4) V. W. MELOCHE, L. KALBUS. — Anal. Chem. 28, 1047 (1956).
- (5) L. KALBUS, G. KALBUS. — Anal. Chim. Acta 39, 335 (1967).
- (6) WILLIAMS, PIEKARSKY, MANNING. — Talanta 18, 951 (1971).
- (7) L. KALBUS, G. KALBUS. — Anal. Chim. Acta 53, 225 (1971).
- (8) J. BERNAL, J. AZNÁREZ, J. R. CASTILLO. — Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza. — 2.ª, XXVII, núm. 4, 455 (1972).
- (9) M. PRYSZEWSKA, E. KRZESZOWSKA. — Talanta 18, 638 (1971).
- (10) R. C. ROONEY, C. G. PRATT. — The Analyst 97, 731 (1972).

PENTAFLUOROFENIL COMPLEJOS DE PALADIO (II)*

POR

R. USÓN, P. ROYO, J. FORNIÉS

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias, Zaragoza (España)

Abstract

The complexes $X(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$ (where $X = Br, I, NO_3, CN, CH_3COO, SCN, O_3ClO$) are prepared by substitution reactions starting from $trans-Cl(C_6F_5)_2Pd(PPh_3)_2$ in acetone or benzene solution and inorganic salts MX , which are selected so that their chlorides MCl are as insoluble as possible in order to displace the equilibria towards the formation of the required complex.

Introducción

El estudio de los complejos organometálicos de elementos de transición ha sido una de las zonas de la química que más desarrollo ha experimentado en los últimos tiempos.

Uno de los radicales que ha recibido especial atención en orden a la formación de enlaces M-C ha sido el pentafluorofenilo (1, 2, 3), debido a la marcada estabilidad de los compuestos que contienen $M-C_6F_5$ en comparación con los enlaces $M-C_6H_5$.

Esta diferencia de comportamiento puede radicar en que en el grupo C_6F_5 se combinan dos hechos de importancia: aunque el átomo más cercano de fluor está situado fuera del átomo de carbono donador, es indudable que los cinco átomos de fluor alrededor del anillo ejercen un efecto inductivo y por otra parte, aquí existe deslocalización π que asegura que el efecto de los átomos de fluor sobre el átomo de carbono donador es más grande que en otros donde no exista deslocalización π , como por ejemplo los derivados perfluorados alifáticos.

Se han discutido por diferentes autores algunos factores que pueden ser responsables de la estabilidad especial de los enlaces M-C en los complejos organometálicos con radicales perfluorados (4, 5, 6, 7) sin conocerse de manera definitiva las razones fundamentales de este hecho.

Como el número de compuestos conocidos es aún relativamente pequeño, parece necesario aumentar los esfuerzos en el terreno preparativo para obtener información más profunda y amplia.

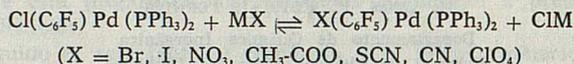
* Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral del Dr. J. Forniés que fue leída el 30 de noviembre de 1973 en la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

Discusión

Las reacciones de sustitución que a continuación se describen han sido realizadas sobre $\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ (I) preparado según (2).

El método de trabajo ha consistido en poner en reacción el complejo (I) con diferentes sales con el fin de lograr la sustitución del halógeno por el anión de las sales inorgánicas.

Los procesos que se espera tengan lugar



serán, en principio, equilibrios cuyo desplazamiento a la derecha quedará favorecido por el empleo de un exceso de MX y por la elección del catión de la sal de modo que su cloruro, MCl, sea lo más insoluble posible en el disolvente empleado, por lo que también la elección del disolvente tiene importancia.

Además de observar las consideraciones anteriores, hemos empleado en general acetona como disolvente ya que el complejo de partida es soluble en él y su capacidad coordinativa es muy escasa (8). Sólo en la preparación del perclorato complejo esta capacidad es suficiente para desplazar al ligando perclorato, por lo que hemos empleado en este caso benceno como disolvente que disuelve muy bien tanto al cloro-complejo de partida como al perclorato de plata, mientras que el cloruro de plata, producido según el proceso general, es prácticamente insoluble.

Todos los complejos que a continuación se describen son perfectamente estables a temperatura ambiente pero funden con descomposición. Todos con excepción del nitrato y acetato pueden ser calentados a reflujo en acetona sin descomposición y sus disoluciones no se descomponen al tratarlas con etanol. Disoluciones acetónicas del nitrato y acetato complejos de descomponen dando paladio metálico cuando se adiciona etanol, posiblemente a través de la coordinación de una molécula de etanol al átomo central con cesión de un par de electrones a éste y formación de paladio metálico.

Estudio estructural

a) Conductividad y peso molecular

Como puede observarse en los valores de la tabla I, los complejos preparados se comportan como no conductores en nitrometano ($C \approx 5 \times 10^{-4}$ M.), con excepción del perclorato complejo que se comporta como no conductor en benceno pero como conductor en nitrometano. Esto es debido a que, como ya es sabido, el perclorato es un ligando con muy poca capacidad coordinativa, por lo que en presencia de otros ligandos con mayores capacidades donoras que él, sale fuera de la esfera de coordinación, permitiendo la entrada del ligando a ocupar la posición de coordinación dejada libre por el perclorato y formándose por lo tanto el correspondiente complejo catiónico (9,10).

Como puede apreciarse en la tabla I, todos los complejos se comportan como monómeros en benceno y el peso molecular determinado es independiente de la concentración, ya que las pequeñas diferencias que aparecen, del peso molecular respecto del teórico, están en la mayor parte de los casos incluidos dentro del margen de los errores de la determinación experimental.

TABLA I

Complejo	$\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	P. M.	
		Encontrado	Teórico
$\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$	1,22 (a)	857	877,95
$\text{I} (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$	7,18 (a)	914	924,95
$(\text{CN}) (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$	2,11 (a)	855	856,12
$(\text{NO}_3) (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$	11,92 (a)	864	860,05
$(\text{CH}_3\text{-COO}) (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$	1,81 (a)	864	850,09
$(\text{O}_3\text{ClO}) (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PP}_3)_2$	nula (b)	895	897,49
	80 (a)		

a) nitrometano; b) benceno.

b) Espectros infrarrojos

Los espectros I. R. de los complejos preparados presentan las bandas características del grupo C_6F_5 y de la trifenilfosfina así como nuevas vibraciones asignables a cada uno de los iones X introducidos.

c) Susceptibilidad magnética

Los complejos planocuadrados de paladio(II) deberán ser diamagnéticos, de modo que la medida de las susceptibilidades magnéticas no ofrecen demasiado interés.

Se han determinado a temperatura ambiente, aunque no en todos los complejos.

En todos los casos medidos se ha encontrado que éstos se comportan como diamagnéticos como era de esperar.

Experimental

La determinación de conductividades se ha llevado a cabo usando un puente de conductividades METROHM A. G. y usando concentraciones del orden de $5 \cdot 10^{-4}$ M.; los espectros I. R. se han realizado en un espectrofotómetro BECKMANN I. R. 20 A que cubre la región entre 4000 y 250 cm^{-1} . usando suspensiones de la muestra en Nujol y ventanas de polietileno.

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas se llevaron a cabo en una balanza construida en este Departamento (11).

Los análisis de C, H y N se llevaron a cabo en un microanalizador PERKIN-ELMER 240 y los datos obtenidos coinciden bastante bien con los teóricos para las estequiometrías propuestas y teniendo en cuenta las dificultades que encierran estas determinaciones para compuestos que contengan fósforo y fluor (12).

Los pesos moleculares fueron determinados en benceno con un osmómetro Hitachi, Perkin-Elmer, modelo 115.

La determinación de paladio se ha llevado a cabo por destrucción de la muestra con mezcla sulfonítrica y precipitación del metal con dimetilgloxima siguiendo el método descrito en (13).

I. — $\text{Br} (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$ A 0,833 grs. (1,00 mmol.) de $\text{Cl} (\text{C}_6\text{F}_5) \text{Pd} (\text{PPh}_3)_2$ disueltos en 200 mls. de acetona, se añaden 0,104 grs. (1,2 mmol.) de bromuro de litio. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a la temperatura de reflujo durante 13 horas. Se evapora a sequedad la disolución acetónica y el precipitado blanco se lava varias veces con agua para eliminar los haluros alcalinos. Se disuelve el precipitado restante en acetona y

se cristaliza mediante adición de etanol y enfriamiento posterior, obteniéndose unos cristales blancos de (I). Encontrado: C, 57,97; H, 3,67; Pd, 12,04; P. M. 847 (disolución al 0,43 %), 866 (disolución al 0,44 %). Calculado: C, 57,45; H, 3,88; Pd, 12,11. P. M. 877,95.

$\Lambda_M = 1,22 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 284°C. Soluble en acetona, cloroformo, nitrometano y benceno e insoluble en éter dietílico, éter de petróleo, hexano y etanol.

II. — I (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂. — 0,833 grs. (1,00 mmols.) de Cl (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂ se disuelven en 200 mls. de acetona y se añaden 0,2 grs. (1,4 mmol.) de yoduro sódico manteniendo la mezcla en agitación a temperatura de reflujo durante 4 horas. La solución cambia de incolora a amarilla. Se evapora a sequedad y el precipitado amarillo así obtenido, se lava varias veces con agua para eliminar los haluros presentes. El residuo amarillo insoluble en agua, se disuelve en acetona caliente y se cristaliza mediante adición de etanol, obteniéndose unos cristales amarillos de (II). Encontrado: C, 54,36; H, 3,79; Pd, 11,31; P. M. 913 (disolución al 0,29 %); 914 (disolución al 0,39 %).

Calculado: C, 54,54 %; H, 3,26; Pd, 11,50; P. M. 924,95.

$\Lambda_M = 7,18 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 249°C. Soluble en cloroformo, acetona, benceno y nitrometano e insoluble en éter etílico, éter de petróleo, hexano, etanol y agua.

III. — (CN) (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂. A 0,833 gr. (1 mmol) de Cl (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂ disueltos en 200 ml. acetona, se añaden 0,10 gr. (1,5 mmol.) de CNK. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a la temperatura de reflujo durante 6 horas. Se filtra el precipitado blanco aparecido y la disolución se evapora a sequedad y se lava varias veces con agua para eliminar el ClK formado y el exceso de CNK presente. El precipitado blanco insoluble en agua, se disuelve en cloroformo y se cristaliza mediante adición de etanol y enfriamiento posterior, obteniéndose unos cristales blancos de (III). Encontrado: C, 62,48; H, 4,19; N, 1,65; Pd, 12,91. P. M. 845 (disolución al 0,34 %). Calculado: C, 62,67; H, 3,66; N, 1,69; Pd, 12,69. P. M. 824,06.

$\Lambda_M = 13,68 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 220°C. Soluble en acetona, benceno, cloroformo y nitrometano, e insoluble en éter de petróleo, hexano, éter dietílico, etanol y agua.

IV. — SCN (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂. A 0,833 gr. (1 mmol.) de Cl (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂ disueltos en 200 mls. de acetona, se añaden 0,150 grs. (1,5 mmol.) de SCNK y se calienta la mezcla de reacción durante 6 horas a la temperatura de reflujo. Se filtra el precipitado blanco de ClK y la disolución acetónica se evapora a sequedad y se lava repetidas veces con agua para eliminar las sales inorgánicas presentes. El producto insoluble en agua, se disuelve en cloroformo y se cristaliza mediante adición de etanol y enfriamiento posterior, obteniéndose (IV).

Encontrado: C, 60,52; H, 4,22; N, 1,55; Pd, 12,41; P. M. 847 (disolución al 0,40 %); 863 (disolución al 0,50 %). Calculado: C, 60,32; H, 3,50; N, 1,63; Pd, 12,42.

$\Lambda_M = 2,11 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 221°C. Soluble en cloroformo, acetona y nitrometano e insoluble en éter dietílico, éter de petróleo, hexano, etanol y agua.

V. — (NO₃) (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂. A 0,833 grs. de Cl (C₆F₅) Pd (PPh₃)₂ disueltos en 200 mls. de acetona se añaden 0,24 grs. (1,5 mmol.) de nitrato de plata y se mantiene en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. Cuando se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo, se produce la descomposición a paladio metálico. Se filtra el precipitado blanco de cloruro de plata formado y la disolución se evapora a sequedad a temperatura ambiente. El sólido así obtenido, se lava repetidas veces con agua y se disuelve en cloroformo. Se evapora parcialmente el cloroformo y por enfriamiento posterior, cristaliza el complejo (V). No debe ser usado etanol para la cristalización pues se produce la descomposición a paladio metálico. Encontrado: C, 58,66; H, 4,34; N, 1,60; Pd, 12,20; P. M. 888 (disolución al 0,37 %); 841 (disolución al 0,29 %). Calculado: C, 58,65; H, 3,49; N, 1,62; Pd, 12,36.

$\Lambda_M = 11,92 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 175°C. Soluble en cloroformo, benceno, acetona, nitrometano e insoluble en éter dietílico, éter de petróleo hexano, agua y etanol.

PENTAFLUOROFENIL - COMPLEJOS DE PALADIO (II)

VI. — $(\text{CH}_3\text{-COO})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$. A 0,833 grs. (1 mmol.) de $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ disueltos en 200 mls. de acetona, se adicionan 0,25 grs. (1,5 mmol.) de acetato de plata y se mantiene la mezcla en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. El calentamiento de la disolución a la temperatura de reflujo produce la descomposición a paladio metálico. Se filtra el precipitado blanco de cloruro de plata formado y la disolución se avapora a sequedad a temperatura ambiente. El residuo se disuelve en cloroformo y la disolución clorofórmica, se evapora parcialmente y se enfría, con lo que cristaliza (VI). No debe ser usado etanol para la cristalización, por producirse la descomposición a paladio metálico. Encontrado: C, 59,80; H, 4,80; Pd, 12,84; P. M. 878 (disolución al 0,29 %); 815 (disolución al 0,35 %). Calculado: C, 61,66; H, 3,88; Pd, 12,45; P. M. 857,09.

$\Lambda_M = 1,81 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Descompone a 143-144°C. Soluble en cloroformo, acetona, benceno y nitrometano e insoluble en éter de petróleo, hexano, éter dietílico, etanol y agua.

VII. — $(\text{O}_3\text{ClO})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$. A 0,833 grs. (1 mmol.) de $\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ disueltos en 20 mls. de benceno, fueron añadidos 0,207 grs. de ClO_4Ag (1 mmol) y se mantiene en agitación y a temperatura ambiente durante 1 hora. Se filtra el precipitado blanco de AgCl obtenido, se evapora parcialmente el benceno y se cristaliza mediante adición de unas gotas de hexano.

Encontrado: C, 55,56; H, 3,87; Pd, 11,79; P. M. 893 (disolución a 0,33 %); 897 (disolución al 0,42 %). Calculado: C, 56,20; H, 3,43; Pd, 11,85; P. M. 897,49. Es estable durante un tiempo indefinido en atmósfera de N_2 . Soluble en benceno, acetona, nitrometano, cloroformo, e insoluble en hexano, éter de petróleo, etanol y agua. Descompone a 213-214°C.

$\Lambda_M = 80 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.* 24, 1 (1970).
2. P. ROYO, *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 27, 235 (1972).
3. R. S. NYHOLM, P. ROYO, *Chem. Commun.* 421 (1969).
4. F. A. COTTON, J. A. MCCLEVERTY, *J. Organometallic. Chem.* 4, 490 (1965).
5. H. B. POWELL, J. J. LAGOWSKI, *J. Chem. Soc.* 1392 (1965).
6. M. R. CHURCHILL, R. MASON. *Adv. Organomet. Chem.* 5, 125 (1965).
7. M. R. CHURCHILL, T. A. O'BRIEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 266 (1969).
8. V. GUTTMAN, *Coordination Chemistry in non Aqueous solutions*. Spinger-Verlag. New York (1968).
9. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. *Synt. in Inorg. and Metal-Organic Chem.* 3, 237 (1973).
10. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA, J. GARCÍA. *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 28, 67 (1973).
11. F. GÓMEZ, J. ALVAREZ. *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 22, 151 (1967).
12. V. H. THROCKMORTON, G. H. HUTTON. *Anal. Chem.* 2003 (1963). G. CALVIN, G. E. COATES. *J. Chem. Soc.* 2008 (1969).
13. A. VOGEL. *Química Analítica Cuantitativa*. Vol. I, Ed. Kapelusz, 621 (1960).

PENTAFLUOROFENIL - COMPLEJOS DE PLATINO (IV)*

P O R

R. USÓN, P. ROYO y J. GIMENO

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

Abstract

The preparation of organometallic Pt(IV) complexes by treatment of the corresponding Pt(II) compounds with Cl_2 , Br_2 , I_2 , bromo-bis(pentafluorophenyl)thallium(III) and chlorine, bromine and iodinepentafluorobenzene is studied. For the first time are prepared $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (two of the three possible isomers) as well as $\text{Br}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$, $\text{Br}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$. $\text{Trans-I}_4\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ is synthesized by a new method.

Introducción

Dentro de los complejos organometálicos de elementos de transición, es un grupo importante el que contiene radicales perfluorados (1).

En nuestro Departamento hemos realizado aportaciones al conocimiento de los complejos organometálicos de elementos de transición que contienen el radical pentafluorofenilo C_6F_5 como ligando (2, 3, 4, 5). El presente trabajo comunica los resultados obtenidos al intentar la preparación de pentafluorofenil-derivados de platino(IV). Hasta la fecha se conoce un amplio número de pentafluorofenil-derivados de platino(II) (6, 7, 8, 9), pero solamente ha sido descrito un pentafluorofenil-complejo de platino (IV) (3). Aportamos ahora un estudio de varios procesos de oxidación que han dado como resultado la preparación de cinco nuevos complejos de platino(IV) que contienen el radical pentafluorofenilo como ligando. Todos ellos han sido sometidos a estudio estructural mediante espectroscopía infrarroja, pesos moleculares, conductividad, susceptibilidad magnética y momentos dipolares. Se estudia también su comportamiento químico frente a agentes reductores.

1. Discusión de los resultados

En la siguiente Tabla se recogen las reacciones de oxidación ensayadas, con una indicación (+) de aquellas que han dado lugar a la obtención de los correspondientes derivados de platino(IV) preparados ahora por primera vez, o (-) de las que no han dado lugar a oxidación.

* Este trabajo constituye parte de la Tesis Doctoral del Dr. José Gimeno que se leyó el 30 de noviembre de 1973 en la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

TABLA I

	$(C_6F_5)_2TlBr$	Cl_2	Br_2	I_2	XC_6F_5
trans- $Cl_2Pt(PEt_3)_2$	—				
cis- $Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$	—	+			
trans- $Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$		+			
cis- $(C_6F_5)_2Pt(PEt_3)_2$		+	+	—	—
trans- $(C_6F_5)_2Pt(PEt_3)_2$		+			
cis- $Br(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$			+		
cis- $I(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$				+	

X = Cl, Br, I

A) Oxidación con $(C_6F_5)_2TlBr$

Recientemente (2, 3) el bromo-bis(pentafluorofenil)-talio(III) ha sido utilizado como medio de introducir radicales C_6F_5 en complejos de metales de transición en grados de oxidación bajos. La acción de este compuesto conduce a la transferencia de los radicales con precipitación de $BrTl$, obteniéndose complejos donde el metal presenta un índice de oxidación superior en dos unidades al que tenía en el complejo de partida.

Con este propósito hemos ensayado este tipo de reacción con dicloro-complejos de platino (II) en las condiciones que se detallan a continuación.

A.1. — Reacción con trans- $Cl_2Pt(PEt_3)_2$

Si se agita en benceno seco una mezcla del complejo de platino y el compuesto de talio, a temperatura ambiente tiene lugar la disolución parcial, aunque llegan a disolverse totalmente a los pocos instantes de calentar a la temperatura de reflujo del benceno, dando una disolución amarilla.

Lo que sucede a continuación de la duración del calentamiento a reflujo. Cuando éste se mantiene durante períodos superiores a tres horas, al dejar enfriar se logra separar un sólido insoluble que se reconoce como bromuro talioso y una disolución incolora de cuya evaporación se extraen agujas blancas cristalinas que se identifican como el isómero cis del compuesto de partida.

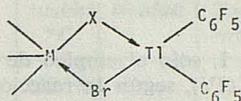
Si procediendo del mismo modo se reduce el tiempo de calentamiento a reflujo a menos de una hora, de la disolución bencénica se recupera menor cantidad del isómero cis y el precipitado que se separa al enfriar no es solamente de bromuro talioso, pues si se trata con cloroformo (en el que el bromuro talioso es insoluble) se puede extraer por evaporación del extracto unas agujas blancas. Los análisis cualitativos detectan la presencia de Cl, Pt, Tl, C_6F_5 y PEt_3 , mientras que una microdeterminación de C, H arroja unos valores que pueden aceptarse como adecuados para la formulación del compuesto de adición de los reactivos $[Cl_2Pt(PEt_3)_2 Tl(C_6F_5)_2Br]$.

A.2. — Reacción con cis- $Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2$

Si operamos del mismo modo que en el caso anterior, después de una hora de calentamiento se separa un sólido insoluble que es bromuro talioso.

Evaporando a sequedad la disolución bencénica y recristalizando el residuo sólido de acetona-hexano, se separa una fracción que corresponde al mismo complejo de partida y otra que constituye un sólido que contiene Cl, Br, Pt, Tl, PEt_3 y C_6F_5 cuya microdeterminación de C, H permite formular que corresponde al compuesto de adición $[Cl(C_6F_5)Pt(PEt_3)_2 Tl(C_6F_5)_2Br]$.

Ya hemos establecido en anteriores trabajos (3, 4) que estas reacciones de oxidación transcurren a través de un compuesto intermedio de adición entre los reactivos unidos por átomos de halógeno puente

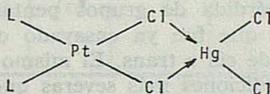


que evoluciona para producir bromuro talioso y el complejo oxidado. La formación de este tipo de compuestos está posiblemente favorecida por la insaturación coordinativa del talio.

Si bien estos compuestos no han sido aislados, no parece que exista duda de su formación como hemos comprobado posteriormente (10). En efecto, cuando el bromo-bis (pentafluorofenil)talio (III) se hace reaccionar con $XAuL$ donde $X = C_6H_5, NO_3^-, SCN^-, CH_3-COO^-$ la oxidación no tiene lugar como consecuencia de la imposibilidad de formar un compuesto de adición dada la baja capacidad de X para actuar como puente.

Las reacciones con los complejos de platino (II) confirman lo establecido anteriormente. Las observaciones realizadas nos permiten afirmar que se forma un compuesto de adición entre los dos reactivos, pero que a diferencia con lo encontrado para otros metales de transición no evoluciona para dar el esperado compuesto de platino (IV), sino los productos de una posible descomposición.

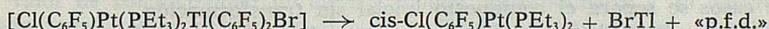
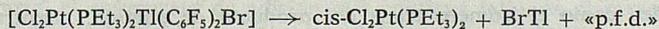
El hecho de que los halógeno-complejos de platino (II) formen compuestos de adición, no es nuevo puesto que con anterioridad (11, 12) se han descrito un amplio número de compuestos de adición con Cl_2Hg del tipo:



donde el mercurio, también con insaturación coordinativa, se encuentra en parecidas circunstancias al talio.

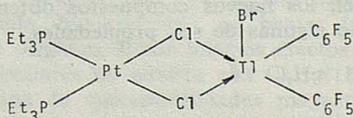
En las condiciones que hemos realizado los procesos, es claro que la duración del tratamiento térmico favorece la descomposición de los compuestos de adición, de tal modo que cuando es suficientemente largo, sólo se obtienen los productos de descomposición. Un tratamiento más corto, como el empleado en el segundo caso, origina la obtención de una mezcla del compuesto de adición y sus productos de descomposición.

Estos procesos se pueden describir:



«p.f.d.» = pentafluorofenilderivados.

Es significativo, que en el primer proceso la evolución del compuesto de adición ha producido una isomerización del compuesto de partida de trans a cis. Aunque no hemos realizado una determinación estructural, este hecho nos anima a proponer para el compuesto de adición una estructura como:

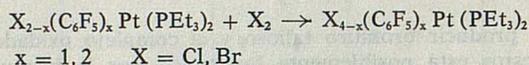


cuya descomposición da lugar al compuesto de partida isomerizado. Este tipo de isome-

rizaciones de trans a cis, ha sido así mismo observado en la formación de los compuestos de adición con Cl_2Hg .

B) Oxidación con halógenos

Como puede verse en la Tabla I, sólo el empleo de cloro y bromo conduce a la formación de compuestos de platino (IV), según la reacción:

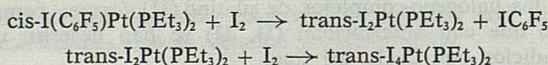


Se trata de reacciones oxidativas de adición de los dos átomos de halógeno a complejos plano-cuadrados de iones d^8 , que conducen a la formación de complejos octaédricos con aumento de dos unidades en el índice de oxidación.

Las reacciones transcurren a temperatura ambiente mediante el paso de cloro gas o adición de bromo a disoluciones del complejo correspondiente en cloroformo. La adición de etanol y concentración de la disolución da lugar a la extracción del complejo oxidado.

El uso de iodo sólo da lugar a la oxidación en uno de los dos casos investigados, pero se produce la formación de $\text{trans-I}_4\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$.

De manera probable, esto tiene lugar a través de la pérdida inicial del grupo C_6F_5 y oxidación posterior del iodo-derivado de platino (II), según:



Por el contrario no existe pérdida de grupos pentafluorofenilo en la reacción con $\text{cis}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$. Este proceso que fue ya ensayado con anterioridad (8), conduce a una isomerización del complejo de cis a trans. El mismo resultado ha sido obtenido por nosotros, a pesar de utilizar condiciones más severas que pudieran favorecer la reactividad. Como quiera que Chatt y Shaw (13) han descrito la preparación de $\text{I}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$, mediante oxidación con iodo del $\text{cis}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$, parece lógico atribuir el distinto resultado a la influencia de los grupos pentafluorofenilo.

C) Reacciones de $\text{cis}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ con XC_6F_5

Estas reacciones que de haber resultado positivas nos hubieran conducido a la obtención de los tris-(pentafluorofenil)-derivados de platino (IV), sin embargo no tienen lugar. Únicamente con IC_6F_5 , se ha apreciado alguna reacción puesto que el producto final aislado se identifica como el isómero trans del producto de partida, mientras que en los otros dos casos se separa el compuesto inicial sin transformación.

Pensamos que los valores relativamente altos de las energías de enlace de los halo-pentafluorobenceno, determinan en general una menor reactividad, siendo la causa que impide la adición.

Por el contrario, debe establecerse algún tipo de interacción en la reacción con IC_6F_5 , donde la energía de enlace es de esperar sea la menor. A pesar de ello, no existe adición lo cual puede ser debido al impedimento estérico que causan tres grupos tan voluminosos como los pentafluorofenilo.

En la Tabla II, se recogen los nuevos compuestos obtenidos en las anteriores reacciones de oxidación, así como algunas de sus propiedades.

TABLA II

Compuesto	Color	Punto de fusión °C	Conductividad	Peso molecular (b)		Reactivos
				Teórico	Encontrado	
$[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}]$	inoloro	150-151				$\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}$
$[\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}]$	inoloro	145-147	36,1 (a)	1251,9	840 902	$\text{cis-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TlBr}$
$\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2$ Configuración II (d)	amarillo	151-152	3,5	704,4	714 718	$\text{cis-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + Cl_2
$\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ Configuración I (d)	amarillo	110-115	3,5	704,4	705 701	$\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + Cl_2
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ Configuración V (d)	inoloro	192-194	3,1	835,9	811 849	$\text{cis o trans } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + Cl_2
$\text{Br}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$	amarillo	186-188	0,7	925,1	922 930	$\text{cis-}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + Br_2
$\text{Br}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$	amarillo-naranja	115-120 (c)	1,2	837,8	847 815	$\text{cis-Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ + Br_2

(a) En nitrometano; (b) En benceno; (c) Descompone; (d) Véase págs. 360, 361.

2. Estudio estructural

A) Conductividades, pesos moleculares y magnetismo

A la vista de los datos que aparecen en la Tabla II, se puede concluir que los complejos de platino (IV) son no conductores y se comportan como monómeros en benceno.

Por el contrario, el compuesto de adición que contiene talio, es claramente conductor, aunque el valor de conductividad no alcanza el que correspondería a un electrolito 1:1. Un resultado semejante se obtiene en el peso molecular, puesto que el valor hallado es más bajo que el teórico.

Estos dos efectos hacen pensar en la existencia de cierta disociación, que por otra parte confirma la descomposición del compuesto de adición observada en el tratamiento térmico. Incluso si las disoluciones de los compuestos de adición se dejan estar a temperatura ambiente, muestran ya síntomas de descomposición pues depositan gradualmente bromuro talioso.

Esta descomposición debe simultanearse con alguna disociación iónica, de acuerdo con la conductividad observada. Sin embargo, no hemos investigado la identificación de las especies iónicas que se originan. Estos mismos efectos se ha descrito que ocurren también en los compuestos similares de adición con Cl_2Hg (11, 12).

Por último, la determinación de susceptibilidades magnéticas indican que todos los compuestos son diamagnéticos, como corresponde a complejos de iones d^6 de bajo spin en un entorno octaédrico.

B) Momentos dipolares*

En la siguiente Tabla se recogen los compuestos en los que hemos medido el momento dipolar, así como los valores encontrados.

TABLA III

Complejo	Momento dipolar ($\pm 0,5$ D)
cis-Cl ₂ Pt(PEt ₃) ₂	10,6
trans-Cl ₂ Pt(PEt ₃) ₂	0
cis-Cl(C ₆ F ₅)Pt(PEt ₃) ₂	11,7
trans-Cl(C ₆ F ₅)Pt(PEt ₃) ₂	2,7
cis-(C ₆ F ₅) ₂ Pt(PEt ₃) ₂	10,7
Cl ₃ (C ₆ F ₅)Pt(PEt ₃) ₂ (a)	9,5
Cl ₃ (C ₆ F ₅)Pt(PEt ₃) ₂ (b)	2,3
Cl ₂ (C ₆ F ₅) ₂ Pt(PEt ₃) ₂ (c)	4,6

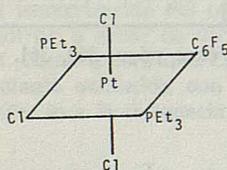
(a) Obtenido de cis-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ + Cl₂

(b) Obtenido de trans-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ + Cl₂

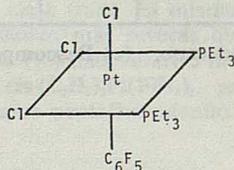
(c) Obtenido de cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ + Cl₂

B.1. — Asignación de las configuraciones

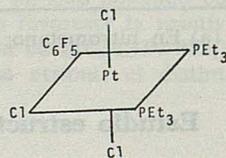
Los complejos con estequiometría Cl₃(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ pueden presentar tres configuraciones isómeras:



I



II



III

Configuración

Estas configuraciones deberán presentar valores del momento dipolar de: I = 2,7 D; II = [(10,6)² + (2,7)²]^{1/2} = 10,9 D; III = 11,7 D.

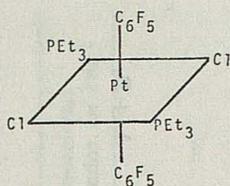
Procediendo de modo comparativo, es posible asignar una configuración I al complejo de platino (IV) obtenido en la oxidación con cloro de trans-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂, mientras que al complejo obtenido a partir del derivado cis le asignamos la configuración II, ya que el momento dipolar de III se aparta notablemente del valor encontrado.

El complejo con estequiometría Cl₂(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ puede adoptar cinco configuraciones distintas, una de las cuales VIII, tiene un isómero óptico que no consideramos.

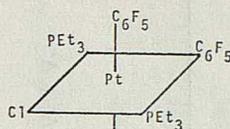
* Las medidas fueron realizadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Santiago de Compostela, a cuyo Director Prof. Dr. J. R. Masaguer agradecemos las facilidades prestadas.

** Sin embargo, dado el método comparativo que se usa, los momentos dipolares de II y III no presentan una diferencia suficiente como para excluir totalmente la posibilidad de que sea III la configuración adoptada en este caso.

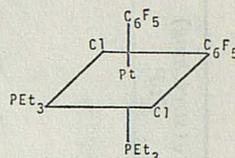
PENTAFLUOROFENIL - COMPLEJOS DE PLATINO (IV)



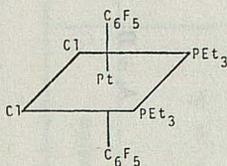
IV



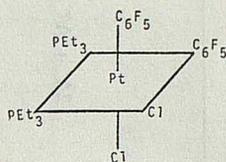
V



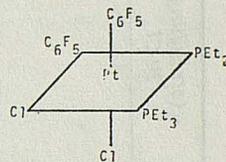
VI



VII



VIII



IX

Los momentos dipolares esperados para cada configuración son: IV = cero; V = 2,7 [2]^{1/2} = 3,8 D; VI = 10,7 D; VII = 10,6 D; VIII = [(11,2)² + (2,7)²]^{1/2} = 12,0 D.

Del mismo modo, asignamos la configuración V al complejo que hemos obtenido por oxidación de la forma cis, ya que las restantes configuraciones habría que esperar valores de momentos dipolares notablemente mayores al encontrado.

Aun cuando no hemos determinado el momento dipolar de la especie aislada a partir de la forma trans se evidencian los mismos resultados ya que sus propiedades físicas (punto de fusión y espectro IR) coinciden con las del anterior compuesto.

La discrepancia que existe entre los valores de momento dipolar encontrados con los calculados para las configuraciones que se han asignado, aparecen como consecuencia de suponer en los cálculos teóricos que los complejos son octaedros perfectos. Sin embargo, esto no es así ya que es de esperar que el tamaño voluminoso de los grupos C₆F₅ y PEt₃ produzcan distorsiones en los octaedros. Así mismo, estos valores están calculados a partir de los momentos de enlace en los complejos de platino (II) que sin duda no son los mismos que los correspondientes en los complejos de platino (IV), dado que ha variado el índice de oxidación.

De cualquier modo, esto no impide hacer comparaciones adecuadas que permitan la asignación de estructuras.

B.2. — *Discusión*

De acuerdo con las configuraciones adoptadas por los complejos obtenidos, es necesario hacer algunas consideraciones.

En primer lugar merece destacarse que las adiciones de cloro que han originado los complejos de configuración II y V han producido una transposición intramolecular. En efecto, en los dos casos los átomos de cloro se adicionan en posición cis obligando a un cambio de posición del grupo C₆F₅ en el primer caso y de una fosfina en el segundo.

Aunque no se conoce el mecanismo de adición, al menos por lo que respecta a la configuración V la adopción de esta determinada disposición, debe estar gobernada por su especial estabilidad, ya que esta misma configuración se ha encontrado también (13) para los complejos X₂(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ (X = Cl, I), obtenidos así mismo por reacciones de adición de cloro o yodo, con cis o trans-(C₆H₅)₂Pt(PEt₃)₂.

Por otra parte, esta configuración como hemos comentado anteriormente, se ha adoptado a través de una transposición de las fosfinas a la posición trans mientras que en el compuesto de partida se encontraban en posición cis. Esta es posiblemente la

TABLA III

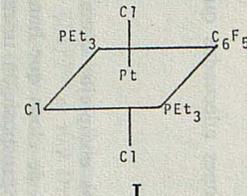
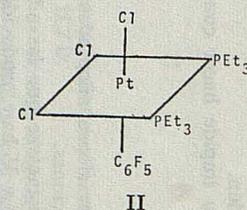
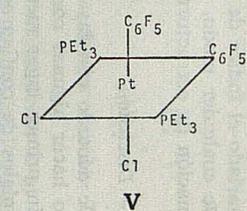
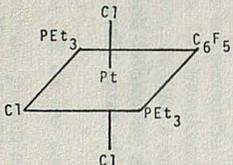
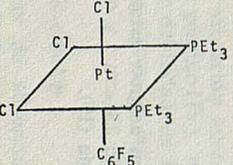
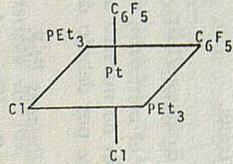
Complejo	Configuración	Simetría	Modos de vibración totales	ν (stretching) Pt-Cl	ν (stretching) Pt-P
$\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2$	 <p style="text-align: center;">I</p>	C_{2v}	$6A_1 + A_2 + 4B_1 + 4B_2$	$2A_1 + B_2$	$A_1 + B_1$
$\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2$	 <p style="text-align: center;">II</p>	C_s	$12A' + 9A''$	$2A' + A''$	$A' + A''$
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2$	 <p style="text-align: center;">V</p>	C_{2v}	$6A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 3B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$

TABLA IV
Enlaces Pt-Cl

Complejo	Simetría	Modos de vibración stretching	Asignación	Absorciones observadas en cm^{-1}
 <p>Configuración I</p>	C_{2v}	$2A_1 + B_2$	Cl-Pt-Cl sim. = A_1 Pt-Cl (trans C_6F_5) = A_1 Cl-Pt-Cl antisim. = B_2	— 330 (s) 290 (s)
 <p>Configuración II</p>	C_s	$2A' + A''$	Pt-Cl (trans C_6F_5) = A' Pt-Cl ₂ antisim. = A'' Pt-Cl ₂ sim. = A'	330 (s) 270 (s) 315 (m)
 <p>Configuración V</p>	C_{2v}	$A_1 + B_1$	Pt-Cl ₂ sim. = A_1 Pt-Cl ₂ antisim. = B_1	320 (s) 300 (s)

causa de la isomerización que observamos en la reacción de $\text{cis}-(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ con iodo si aceptamos la adición previa de los átomos de iodo que conduce a la transposición consiguiente de las fosfinas. La debilidad de los enlaces Pt-I, posiblemente aumentada por el tamaño de los grupos C_6F_5 , provoca la eliminación posterior de los átomos de iodo originando el compuesto trans de platino (II).

C) Espectros infrarrojos

Sin considerar las asignaciones de las vibraciones internas de los grupos C_6F_5 (14, 15) y PEt_3 , desde un punto de vista estructural presenta más interés la asignación de las vibraciones stretching Pt-Cl y Pt-P, que aparecen siempre por debajo de 500 cm^{-1} .

En la Tabla III, se resumen los modos normales de vibración activos en el IR considerando el grupo de simetría que resulta de las configuraciones deducidas a partir de los momentos dipolares. En orden a simplificar resultados, se supone a los ligandos como grupos monoatómicos. Así mismo, en lo sucesivo no consideramos los modos de vibración bending dado que su asignación resulta difícil como consecuencia de que en general, estos modos presentan bandas de absorción de intensidad débil.

C.1. — Enlaces Pt-Cl

En la Tabla IV, se resumen las asignaciones de las bandas de absorción que presentan los espectros infrarrojos de los clorocomplejos de platino (IV) que aparecen por debajo de 350 cm^{-1} .

En el espectro del complejo de configuración I (C_{2v}) sólo hemos observado dos bandas de absorción que se han asignado a los modos de vibración PtCl (A_1) 330 (s) y Cl-Pt-Cl antisim. (B_2) 290 (s) cm^{-1} .

Según (16), el modo de vibración Cl-Pt-Cl sim. se presenta en forma de una banda de absorción de intensidad débil mientras que en (17), se asigna a una banda por debajo de 250 cm^{-1} . Por estos motivos dadas las características de nuestro aparato de medida, no hemos podido asignar este modo.

En el espectro del complejo de configuración II (C_s) aparecen las tres bandas que se esperaban.

Aunque el espectro del complejo de configuración V (C_{2v}) presenta también las bandas esperadas en 320 (s) y 300 (s) cm^{-1} , se observa que existe una degeneración en cada una de ellas que aparecen en 315 cm^{-1} y un hombro en 290 cm^{-1} .

La degeneración en las bandas de absorción Pt-Cl aparece como consecuencia de las vibraciones con el isótopo 37 del cloro, que se encuentra en una proporción aproximada del 25 % respecto al ^{35}Cl . Este efecto, que también es observado en otros casos (18) (16), debería ser general para todas vibraciones Pt-Cl. Dado que la diferencia de energía entre las bandas degeneradas es muy pequeña, el poder resolutivo del aparato condiciona que esto se haga visible, apareciendo en la mayoría de los casos en forma de hombros difícilmente asignables.

De acuerdo con las asignaciones hechas respecto a las vibraciones Pt-Cl trans a un grupo C_6F_5 , se puede establecer que este grupo aparece como el de menor efecto activante trans.

C.2. — Enlaces Pt-Br

Por el contrario, no se pueden asignar estas vibraciones ya que el límite de longitud de onda de nuestro aparato es de 250 cm^{-1} y como es sabido estas vibraciones aparecen siempre por debajo de esa energía (19).

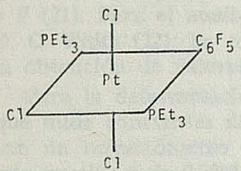
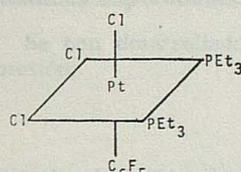
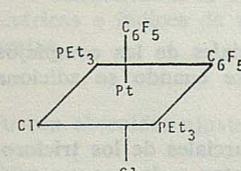
C.3. — Enlaces Pt-P

Las vibraciones de estos enlaces que presentan bandas de absorción de intensidad notablemente más débiles que las de platino-halógeno, aparecen en la zona de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

PENTAFLUOROFENIL - COMPLEJOS DE PLATINO (IV)

En la Tabla V, se resumen las asignaciones de las bandas de absorción que presentan los espectros infrarrojos de los cloro-complejos de platino (IV) en esa zona.

TABLA V
Enlaces Pt - P

Complejo	Simetría	Modos de vibración stretching	Asignación	Absorciones observadas en cm^{-1}
 <p>Configuración I</p>	C_{2v}	$A_1 + B_1$	P-Pt-P sim. = A_1 P-Pt-P antisim. = B_1	— 400 (w)
 <p>Configuración II</p>	C_s	$A' + A''$	Pt-P ₂ sim. = A' Pt-P ₂ antisim. = A''	440 (m) 410 (w)
 <p>Configuración V</p>	C_{2v}	$A_1 + B_2$	P-Pt-P sim. = A_1 P-Pt-P antisim. = B_2	440 (sh) 450 (m)

Como se observa, aunque se predice la existencia en todos ellos de dos bandas activas, el modo de vibración P-Pt-P sim. (A_1), es de difícil asignación. De modo similar a lo discutido para el modo Cl-Pt-Cl sim. esta banda es de intensidad muy débil, posiblemente como consecuencia de que esta vibración apenas modifica el momento dipolar.

En cuanto a los bromo-complejos de platino (IV), no hemos hecho asignaciones de estas vibraciones, debido a que es tal la debilidad de las absorciones existentes en esa zona que se confunden con las correspondientes a las vibraciones internas de los propios ligandos.

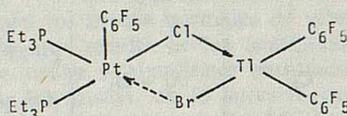
C.A. — Espectros IR de los compuestos de adición

Ambos espectros presentan las bandas de absorción características de los grupos C_6F_5 y PEt_3 . Sin embargo, merece destacarse que el espectro del compuesto

$[\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$ muestra un desdoblamiento apreciable en una banda de absorción situada en 950 cm^{-1} , que ha sido asignada como una resonancia Fermi (14). Por el contrario, esta banda aparece sin degeneración en el espectro del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}]$.

Este desdoblamiento, que hemos interpretado en otra publicación (4) como debido a la existencia de dos tipos de enlace C-F distintos, revela que los grupos C_6F_5 permanecen en el compuesto de adición en la misma situación de enlace que tenían en la banda de 950 cm^{-1} , ya que un grupo C_6F_5 está unido al platino y los otros dos al talio.

Aunque no hemos realizado una determinación estructural tomando como base los datos proporcionados por la espectroscopía infrarroja y considerando la insaturación coordinativa del talio, nos inclinamos a proponer para este compuesto la estructura:



Por otra parte, el hecho de que esta misma banda no aparezca desdoblada en el espectro de $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$ confirma la estructura propuesta en pág. 357, en el sentido de que los grupos C_6F_5 siguen unidos al talio sin haberse producido transferencia.

3. Comportamiento químico

A) Reacciones de reducción

A.1. *Hidracina acuosa*. — El tratamiento de las disoluciones en acetona-cloroformo de cada uno de los complejos de platino (IV) con un ligero exceso de hidracina acuosa no produce ninguna alteración incluso si se calienta a reflujo. De las disoluciones resultantes siempre se obtienen el compuesto de partida inalterado.

A.2. *Alanato de litio*. — Por el contrario las disoluciones parciales de los complejos en éter-etílico, son reducidas a platino metálico instantáneamente cuando se adiciona gota a gota una disolución etérea del reductor.

A.3. *Borohidruro de sodio*. — El tratamiento de disoluciones parciales de los tricloro-derivados de platino(IV), con una disolución etanólica del reductor a la temperatura de reflujo, producen la reducción parcial de los complejos a cloro (pentafluorofenil) bis(trietilfosfina)platino(II), junto con platino metálico. El mismo tratamiento con el dicloro-derivado de platino(IV), produce también reducción parcial, aun cuando no se ha logrado identificar el producto de la reacción.

En cualquier caso, es preciso hacer constar que estas reducciones no producen la ruptura del enlace Pt-C lo que nos confirma su especial estabilidad.

B) Reacciones con cloro

El comportamiento de los complejos de platino(IV) frente a la acción de cloro ratifica la inalterabilidad del enlace Pt-C, como se deduce de que para su formación se ha utilizado un exceso de cloro.

Experimental

Los pesos moleculares se han medido en benceno con un osmómetro Hitachi Perkin Elmer mod. 115. Las conductividades en nitrometano con un conductímetro Metrohm A. G. en concentraciones del orden de 5×10^{-4} M; los espectros I. R. con un espectrofotómetro Beckman I. R. 20A (rango 4000-250 cm^{-1}) en suspensión con Nujol y entre láminas de polietileno; las susceptibilidades magnéticas con una balanza construida en nuestro Departamento (20); los análisis C, H con un microanalizador Perkin Elmer 240. Los datos analíticos encontrados están dentro de un acuerdo razonable con los compuestos que se proponen, si se tiene en cuenta las dificultades que presentan la presencia de P y F (21). Para el análisis cuantitativo de Cl y Br se ha seguido el método descrito por D. C. White (22). La combustión deficiente de las muestras determina en algunos casos la obtención de valores bajos respecto a los esperados.

Para la determinación de momentos dipolares se utilizó un dipolarímetro WTW DM1 que mide constantes dieléctricas. Las medidas de índices de refracción fueron realizadas con un refractómetro de precisión Bausch-Lomb modelo 33-45-02-01 termostatable y con una precisión de 0,0003.

Medidas experimentales

Se han desarrollado basándose en el método de Smith (23) de acuerdo con la expresión:

$$\mu^2 = \frac{27 KT}{4 \pi N} \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)} (a - v) M_2$$

Se ha usado como disolvente benceno Merck ($\epsilon_1 = 2,2725$, $d_1 = 0,8738$) y a una temperatura de 25° C.

A continuación se recogen los valores encontrados en las medidas de constantes dieléctricas e índices de refracción de los complejos que se indican. Las ecuaciones de las rectas

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + aw_2 \quad n_{12} = n_1 + vw_2$$

fueron obtenidas ajustando los valores hallados por el método de los mínimos cuadrados.

$10^4 w$	ϵ_{12}	n_{12}	a	v	$\mu (\pm 0,5D)$
<i>cis-Cl₂Pt(PEt₃)₂</i>					
3,3	2,2817	1,49787			
7,1	2,2903	1,49791			
8,6	2,2960	1,49793			
10,0	2,2979	1,49797	25,06738	0,41889	10,6
<i>trans-Cl₂Pt(PEt₃)₂</i>					
12,8	2,3305	1,49794			
23,1	2,3315	1,49794			
32,5	2,3293	1,49794			
37,8	2,3296	1,49794			
50,6	2,3302	1,49794			cero

$10^4 w$	ϵ_{12}	n_{12}	a	ν	$\mu (\pm 0,5D)$
<i>cis-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂</i>					
10,2	2,3034	1,49782			
19,4	2,3267	1,49788			
28,4	2,3454	1,49793			
44,0	2,3826	1,49799			
52,0	2,4047	1,49804	23,89004	0,15085	11,7
<i>trans-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂</i>					
5,6	2,2694	1,49797			
10,8	2,2701	1,49800			
21,5	2,2724	1,49805			
30,8	2,2723	1,49805			
44,0	2,2755	1,49808			
56,0	2,2759	1,49811	1,35789	0,07637	2,73
<i>cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂</i>					
7,7	2,2981	1,49780			
16,2	2,3150	1,49783			
21,1	2,3214	1,49794			
32,1	2,3412	1,49806			
43,9	2,3584	1,49811	16,59960	0,27865	10,7
<i>cis-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ + Cl₂</i>					
19,4	2,3146	1,49786			
29,1	2,3295	1,49791			
39,6	2,3417	1,49797			
44,3	2,3514	1,49800	14,23047	0,16799	9,5
<i>trans-(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ + Cl₂</i>					
4,1	2,2687	1,49797			
10,1	2,2693	1,49800			
28,2	2,2718	1,49811			
49,6	2,2730	1,49823	0,9709	0,17285	2,3
<i>cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ + Cl₂</i>					
17,3	2,2973	1,49814			
21,3	2,2989	1,49814			
30,7	2,3017	1,49817			
40,9	2,3042	1,49817			
45,7	2,3057	1,49819	2,88634	0,05046	4,6

I. — $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$. a) Una mezcla de $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (1,5 grs.; 3 mmol.) (24) y $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1,84 grs.; 3 mmol.) (25) se agitan en 75 mls. de benceno y se calienta a la temperatura de reflujo; al cabo de 30 minutos se produce la disolución total. Cuando se enfría después de una hora, aparece un sólido en suspensión que se separa. La recrystalización de este sólido en cloroformo deja un residuo insoluble reconocido como BrTi , mientras que la evaporación parcial del cloroformo y adición de etanol produce la precipitación de una pequeña cantidad de I en forma de agujas cristalinas incoloras. Encontrado: C, 26,46; H, 2,99. Calculado: C, 25,77; H, 2,67. Descompone a 150-152°C. Es soluble en cloroformo y acetona. Muy poco soluble en benceno, insoluble en hexano, etanol y éter de petróleo.

La evaporación a sequedad de la disolución de cloroformo-etanol da lugar a la extracción de $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$.

b) Cuando partiendo de las mismas cantidades se mantiene el tratamiento hasta tres horas, el posterior enfriamiento produce también un sólido en suspensión, que una vez separado se reconoce como BrTi exclusivamente. Así mismo, la evaporación a sequedad de la disolución bencénica y recrystalización posterior del residuo sólido en cloroformo-etanol produce la extracción de $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$.

II. — $[\text{Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$. Una mezcla de $\text{cis-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (8) (1,37 grs.; 2,16 mmol.) y $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1,33 grs.; 2,16 mmol) se agitan en 75 mls. de benceno y se calienta a la temperatura de reflujo; a los pocos instantes se produce la disolución de los reactivos. Cuando se deja enfriar después de una hora de reacción se observa un sólido en suspensión que una vez filtrado se reconoce como BrTi . La evaporación a sequedad del filtrado, da lugar a un residuo sólido heterogéneo cuya recrystalización de acetona-hexano origina la extracción de una primera fracción del complejo de platino de partida.

La posterior evaporación lenta de la acetona da lugar a la extracción de una pequeña cantidad de II. Encontrado: C, 29,30; H, 3,06. Peso molecular: 840, 902. Calculado: C, 28,78; H, 2,39. Peso molecular: 1251,9. Es soluble en cloroformo, benceno y acetona. Muy poco soluble en etanol; insoluble en hexano y éter de petróleo. P.F. = 150-152°C. $\Lambda_M = 36,1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

III. — $\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2$ (Configuración II). — Una corriente de gas cloro seco se borbotea por una disolución de $\text{cis-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (1,2 grs.; 2 mmol.) en 50 mls. de cloroformo durante 15 minutos a temperatura ambiente. La disolución adquiere instantáneamente una coloración amarilla. La adición de etanol y evaporación parcial del cloroformo da lugar por enfriamiento a la extracción de III en forma de agujas cristalinas amarillas. Encontrado: C, 30,08; H, 4,29; Cl, 14,25. Peso molecular: 714, 718. Calculado: C, 30,67; H, 4,29; Cl, 15,11. Peso molecular: 704,8. Es muy soluble en cloroformo, acetona, tetracloruro de carbono y benceno; muy poco soluble en etanol, tetracloruro de carbono y benceno; muy poco soluble en etanol, insoluble en hexano y éter de petróleo. P.F. = 151-152°C. $\Lambda_M = 3,5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Rendimiento: 76 %.

IV. — $\text{Cl}_3\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2$ (Configuración I). Una corriente de gas cloro seco se borbotea por una disolución de $\text{trans-Cl}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (8) (1,2 grs.; 2 mmol.) en 50 mls. de cloroformo durante 15 minutos a temperatura ambiente. La disolución adquiere instantáneamente una coloración amarilla. La adición de etanol y evaporación parcial del cloroformo da lugar por enfriamiento a la extracción de IV en forma de agujas cristalinas amarillas. Encontrado: C, 31,04; H, 4,90; Cl, 14,52. Peso molecular: 705, 701. Calculado: C, 30,67; H, 4,29; Cl, 15,11. Peso molecular: 704,8. Solubilidad: Como en III. P. F.: 110-115°C. $\Lambda_M = 3,51 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Rendimiento: 80 %.

V. — $\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (Configuración V). a) Una corriente de gas cloro seco se borbotea por una disolución de $\text{cis-Cl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ (8) (1,4 grs.; 2 mmol.) en 50 mls. de cloroformo durante 15 minutos a temperatura ambiente, sin cambio notable de coloración. La adición de etanol y evaporación parcial del cloroformo da lugar por enfriamiento a la extracción de X en forma de cristales incoloros. Encontrado: C, 34,22; H,

3,43; Cl, 8,12. Peso molecular: 849, 811. Calculado: C, 34,46; H, 3,61; Cl, 8,48. Peso molecular: 836,4. Solubilidad: Como en III. P.F. = 192-194°C. $\Lambda_M = 3,17 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Rendimiento: 72 %.

b) Una corriente de gas cloro seco se borbotea por una disolución parcial de trans-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ (8) (0,7 grs. 1 mmol.) durante 15 minutos a temperatura ambiente. Al cabo de cinco minutos de iniciar la reacción se produce la disolución total, sin cambio notable de coloración. Procediendo como en a) se obtiene V en forma de cristales incoloros. Este sólido se identifica con el obtenido en el apartado a) por coincidencia en el punto de fusión y espectro IR. Encontrado: C, 33,86; H, 3,74; Cl, 8,08. Calculado: C, 34,46; H, 3,61; Cl, 8,48.

VI. — Br₂(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂. A una disolución de cis-Br(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ (0,67 grs.; 1 mmol.) (obtenido a partir de cis-Cl(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ por sustitución con BrLi) en 20 mls. de cloroformo se añade 1 ml. de bromo. La disolución adquiere al instante una coloración rojorangeada debida al bromo en exceso y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución resultante se evapora a sequedad dos veces para arrastrar el exceso de bromo y el residuo sólido se recrystaliza de una mezcla cloroformo-hexano. Por enfriamiento se separan cristales de color naranja de VI. Encontrado: C, 25,42; H, 4,23; Br, 27,90. Peso molecular: 847, 815. Calculado: C, 25,80; H, 3,58; Br, 28,60. Peso molecular: 837,8. Es soluble en cloroformo, benceno y acetona; poco soluble en etanol e insoluble en hexano y éter de petróleo. Descompone a 115-120°C. $\Lambda_M = 1,16 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Rendimiento: 27 %.

VII. — Br₂(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂. A una disolución de cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ (0,7 grs.; 1 mmol.) en 20 mls. de cloroformo se añade 1 ml. de bromo y se agita 24 horas a temperatura ambiente. Procediendo como en VI se separan cristales amarillos de VII. Encontrado: C, 31,27; H, 3,55; Br, 16,36. Peso molecular: 922, 930. Calculado: C, 31,15; H, 3,26; Br, 17,28. Peso molecular: 925,05. Solubilidad: Como en VI. P. E. = 186-188°C. $\Lambda_M = 0,69 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Rendimiento: 35 %.

VIII. — trans-I₄Pt(PEt₃)₂. Una mezcla de cis-I(C₆F₅)Pt(PEt₃)₂ (0,34 grs.; 0,46 mmol.) (8) y de iodo (0,25 grs.; 1 mmol.) se disuelven en 20 mls. de tolueno y se calienta durante 24 horas a 90°C en un matraz herméticamente cerrado. La disolución adquiere instantáneamente una coloración violeta. Posteriormente, se evapora a sequedad dos veces para arrastrar el exceso de iodo y el residuo sólido se recrystaliza de cloroformo. De esta manera se separa un resto insoluble que se identifica como platino metálico. El filtrado de color rojo-púrpura se evapora parcialmente y al añadir etanol, enfriando a continuación, se extrae VIII en forma de un polvo cristalino de color rojo-púrpura. El sólido se identifica con VIII por comparación de su espectro IR y las propiedades que aparecen descritas en (16).

Reacción de iodo con cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂. — Una mezcla de cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ (1 gr.; 1,3 mmol.) y de iodo (0,33 grs.; 1,3 mmol.) se disuelven en 30 mls. de tolueno y se calienta durante 24 horas a 90°C en un matraz cerrado. Procediendo a continuación como en VIII se extraen agujas cristalinas de trans-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂ identificado por comparación de su espectro IR y las propiedades descritas en (8).

Reacciones de XC₆F₅ (X = Cl, Br, I) con cis-(C₆F₅)₂Pt(PEt₃)₂. — a) Una mezcla del complejo (0,76 grs.; 1 mmol.) y 2 mls. de ClC₆F₅ (6 mmol.) se mantiene a una temperatura aproximada de 40°C en un matraz cerrado. La disolución permanece inalterada durante 15 días, al cabo de los cuales y por enfriamiento se extraen agujas blancas cristalinas que una vez recrystalizadas de cloroformo-hexano se identifican como el complejo de partida.

b) El mismo resultado se obtienen cuando se emplea BrC₆F₅ con las condiciones descritas en a) mientras que el tratamiento con IC₆F₅ da lugar a la obtención del isómero trans del compuesto de partida.

Reacciones de reducción. — Sobre las disoluciones de los complejos de platino (IV)

PENTAFLUOROFENIL - COMPLEJOS DE PLATINO (IV)

(1 mmol.) se adicionan disoluciones de los reductores en las condiciones expresadas en 3. Se separan los restos insolubles y el filtrado se evapora a sequedad, recristalizando el residuo sólido de cloroformo-etanol. Los compuestos se identifican por sus propiedades y espectros IR.

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. NYHOLM. — *Quat. Rev.* 24, 1 (1970).
2. R. S. NYHOLM, P. ROYO. — *Chem. Comm.* 421 (1969).
3. P. ROYO. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 27, 235 (1972).
4. A. LAGUNA, P. ROYO, R. USÓN. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 27, 1 (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 4, 1037 (1971).
5. A. LAGUNA, P. ROYO, R. USÓN. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 28, 71 (1973).
6. P. M. TREICHEL, F. G. A. STONE. — *Advances in Organometallic Chemistry* 1, 143 (1964).
7. J. R. PHILLIPS, D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE. — *J. Organomet. Chem.* 2, 455 (1964).
8. D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE. — *J. Chem. Soc.* 5275 (1965).
9. F. J. HOPTON, A. J. REST, D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE. — *J. Chem. Soc.* 1326 (1966).
10. R. USÓN, P. ROYO, A. LAGUNA. — *J. Organomet. Chem.* (en prensa).
11. R. W. BAKER, M. J. BRITHWAITE, R. S. NYHOLM. — *J. C. S. Dalton* 1924 (1972).
12. P. R. BROOKS, B. L. SHAW. — *J. C. S. Dalton* 783 (1973).
13. J. CHATT, B. L. SHAW. — *J. Chem. Soc.* 4020 (1959).
14. D. A. LONG, D. STEELE. — *Spectrochimica Acta* 19, 1955 (1963).
15. P. L. GOGGIN, R. J. GOODFELLOW. — *J. Chem. Soc.* 1462 (1966).
16. D. M. ADAMS, P. J. CHANDLER. — *J. Chem. Soc.* 1009 (1967).
17. D. A. DUDELL, P. L. GOGGIN, R. J. GOODFELLOW, NORTON, SMITH. — *J. Chem. Soc.* 545 (1970).
18. G. E. COATES, C. PARKIN. — *J. Chem. Soc.* 421 (1963).
19. D. M. ADAMS. — *Metal-Ligand and Related Vibrations*. E. Arnold Publishers Ltd., pág. 74-75.
20. F. GÓMEZ BELTRÁN, J. ALVAREZ. — *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 22, 151 (1967).
21. W. H. THROCKMORTON, G. H. HUTTON. — *Anal. Chem.* 2003 (1952).
22. D. C. WHITE. — *Microchim. Acta* 449 (1961).
23. J. W. SMITH. — *Trans. Faraday Soc.* 46, 394 (1950).
24. GMELIN's, *Handbuch*. Vol. 68, 1957, part. D, p. 344.
25. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM. — *J. Chem. Soc.* 3411 (1965).

EFFECTOS DEL FUNGICIDA BENLATE 50 % EN EL NUCLEO CELULAR

P O R

H. MARCO MOLL, M. C. VILA, C. HERAS

Departamento de Biología. Facultad de Ciencias.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The effects of Benlate fungicide on cells and chromosomes of onion (*Allium cepa*), were studied. Benlate 50 % was used under given concentrations and time exposition. Experiences at high concentrations show some aberrations, while the effects is not remarkable at low concentrations.

Ante el uso cada vez más amplio de fungicidas en la Agricultura, como puede apreciarse en la publicación de WHITE-STEVENS¹, cabe la posibilidad de que puedan producirse efectos secundarios sobre la cariología de la planta objeto de cultivo, como ha sido probado por KIHLMAN², pudiendo provocar no solamente mutaciones génicas, que únicamente podrían ser observadas a lo largo de una serie de generaciones, sino otro tipo de mutaciones más detectables que puedan afectar a la propia morfología cromosómica y que tuviera igualmente efectos perniciosos o beneficiosos, sobre determinadas características de las plantas.

Genéticamente estas posibles aberraciones cromosómicas, como pueden ser deleciones, traslocaciones, inversiones, duplicaciones, que experimentalmente se pueden conseguir en laboratorio, ya sea mediante productos químicos u otros agentes de orden físico, nos ha movido a realizar una serie de experiencias, para comprobar si fungicidas de empleo corriente en la Agricultura actual pueden ser motivo de este tipo de aberraciones.

Material y técnica

Como material objeto de experimentación se han utilizado bulbos de cebolla, correspondientes a la especie *Allium cepa*, variedad conocida por «dulce amarilla española», que ofrece la ventaja de su fácil desarrollo.

Se colocaron bulbos patrón en agua, que se renovaba diariamente y se obtuvieron las subsiguientes preparaciones de los extremos de las raíces, previamente sometidas a una inmersión en 8-oxiquinoleína al 0,002 M, para más tarde ser tratadas con orceína acética clorhídrica en técnica squash.

Se prepararon cinco soluciones del fungicida Benlate 50 % (metil-1-(butil-carbamoil)-2-benzimidazolcarbamato) en concentraciones de 96 pp.m., 48 pp.m., 24 pp.m., 12 pp.m. y 6 pp.m.

Cuando las raicillas de los bulbos tenían aproximadamente 1 cm. de longitud se introdujeron en las citadas soluciones y se fueron examinando raicillas en intervalos que fueron de:

X ₁	3 horas
X ₂	7 horas
X ₃	15 horas
X ₄	24 horas
X ₅	4 días
X ₆	5 días

(La letra X hace referencia a cada una de las cinco concentraciones utilizadas).

Resultados y discusión

Los efectos más pronunciados afectan muy particularmente a los estados profásicos y metafásicos, en los que se aprecia en general, marcados signos de alargamiento en los cromosomas con deformaciones de los mismos, como se pueden observar en las microfotografías de la lámina que se adjunta.

En soluciones muy diluidas, como la que corresponde a la X = 5, únicamente se dejan apreciar indicios de alteraciones, cuando el efecto es prolongado. En soluciones más concentradas, como son las que corresponden a la X = 1 y X = 2, las alteraciones se manifiestan marcadamente a partir de las 15 horas de tratamiento.

Los bulbos con raíces incipientes introducidos en las soluciones X = 3 y X = 4, ofrecen una marcada inhibición en el crecimiento de las mismas durante las primeras 24 horas de tratamiento y a partir de este momento se va iniciando de forma lenta, el desarrollo radicular, como si las citadas concentraciones afectaran de forma decisiva a los procesos iniciales responsables de la inducción mitótica de los meristemos primarios de la raíz, siendo necesario un cierto período de adaptación ante la presencia del Benlate 50 %, a las concentraciones operadas.

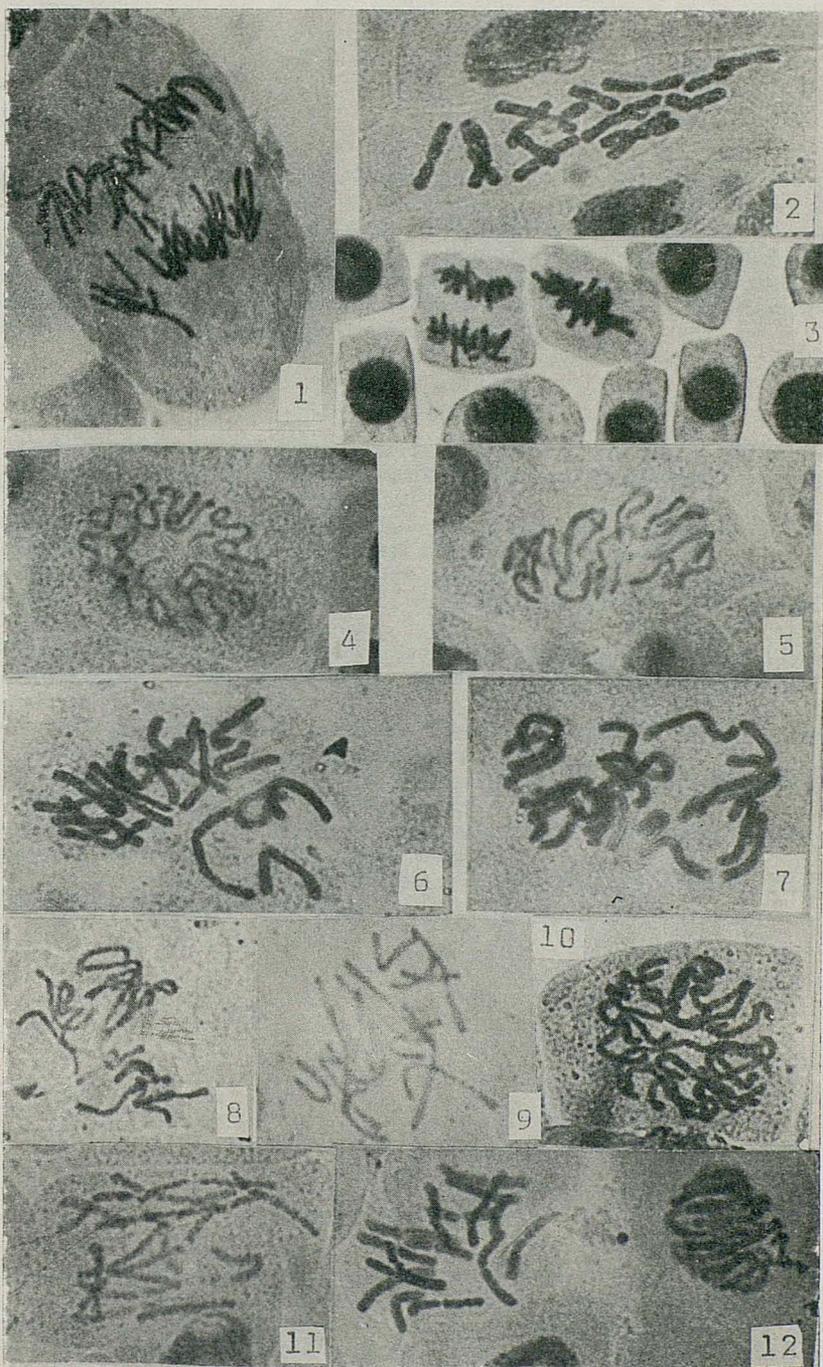
En general, puede afirmarse que la frecuencia de aberraciones presentes en todos los tipos de soluciones utilizadas son más bien bajas, lo cual viene a coincidir en parte con las observaciones de BOYLE³.

Las experiencias llevadas a cabo, indican que a las 24 horas, las concentraciones X = 1 y X = 2 (96 pp.m. y 48 pp.m.) afectan a muchas de las células en los estados prometafásico y metafásico, con un marcado alargamiento de los cromosomas, mientras que las tratadas con la solución X = 4, tienden a fragmentarse.

Las raicillas que se han mantenido en las distintas soluciones durante 4 días, ofrecen las siguientes particularidades: las tratadas con la solución X = 1 aparecen con las células marcadamente deformadas e incluso con fragmentaciones. En la solución X = 2, una marcada destrucción celular. En las soluciones X = 3 y X = 4, como se ha indicado, es necesario un cierto período de adaptación, iniciándose a partir de las 48 horas un lento crecimiento, con núcleos en división que ofrecen cromosomas marcadamente deformados. En la solución X = 5, se manifiestan ligeras deformaciones, aun cuando parece que frente a esta concentración, el Benlate 50 %, en general ofrece poca influencia sobre las raicillas.

Se ha observado igualmente que cuanto más tiempo se encuentran las raicillas en las soluciones de Benlate 50 %, existe un marcado endurecimiento, que afecta especialmente al ápice radicular.

Comparadas las raicillas desarrolladas en condiciones normales con las afectadas en las concentraciones experimentadas, se observa que hay un marcado descenso en el



desarrollo radicular y que éste es tanto mayor cuanto más elevada es la concentración del Benlate 50 %.

Consideraciones finales

De las pruebas de Laboratorio que hemos llevado a cabo, se puede afirmar que el uso del Benlate 50 % como fungicida a concentraciones elevadas, puede afectar al desarrollo radicular con implicaciones de orden cromosómico, por lo que las dosis utilizadas en el trabajo han de ser objeto de pruebas experimentales para comprobar si afectan de una forma profunda al estado general de la planta objeto de tratamiento, ya que las alteraciones cromosómicas, especialmente en lo que se refiere a su fragmentación, podría afectar al rendimiento agrícola correspondiente.

Las microfotografías que se exponen en la lámina corresponden a células maristemáticas de raicillas de bulbos de *Allium cepa*. Los aumentos representados corresponden a unos 1.000 x, salvo la fig. 3 que es de 400 x.

FIG. 1.—Anafase inicial de células radiculares sin tratamiento de Benlate.

FIG. 2.—Cromosomas metafásicos de células radiculares sin tratamiento.

FIG. 3.—Células en división y en reposo, sin haber sido previamente tratadas.

FIG. 4.—Placa metafásica de célula tratada en solución de Benlate 50 % en concentración de 96 pp.p. durante 4 días.

FIG. 5.—Placa metafásica, con tratamiento igual a la fig. 4 pero durante 5 días.

FIG. 6.—Cromosomas metafásicos de células sometidas a una concentración de 96 pp.m. con un tiempo de 7 horas.

FIG. 7.—Cromosomas metafásicos, sometidos a igual concentración de la fig. anterior, pero con un tiempo de acción de 15 horas.

FIGS. 8 y 9.—Placas metafásicas de células radiculares sometidas a la concentración de 48 pp.m. de Benlate 50 %, durante 7 horas.

FIG. 10.—Metafase final de una célula con tratamiento igual al de la fig. anterior, pero con un tiempo de tratamiento de 15 horas.

FIGS. 11 y 12.—Cromosomas en fase metafásica y profase final, en solución 12 pp.m. al cabo de 5 días de tratamiento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. WHITE-STEVENS: *Pesticides in the Environment*. New York (1971).
- (2) B. A. KIHLMAN: *Roots tips of studying the effects of chemicals on chromosomes*. In *Chemical Mutagens*, vol. 2. A. Hollander, Ed. Plenum Press, New York (1971), pág. 489.
- (3) W. S. BOYLE: Cytogenetic effects of Benlate fungicide on *Allium Ceppa* and *Secale Cereale*. *The Journal of Heredity*. 64, 49 (1973).