

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

SERIE 2.^a

TOMO XXIX

Núm. 2



1974

INDICE DE MATERIAS

J. M. CORREAS. — <i>Sistematización del cálculo de órbitas</i>	129
M. ALFARO. — <i>Fórmula de sumación para polinomios ortogonales sobre una circunferencia cualquiera</i>	197
R. USÓN y F. IBÁÑEZ. — <i>Un nuevo camino para la obtención de isotiocianoalanosy sus compuestos de adición con éteres y aminas</i>	203
R. USÓN, V. RIERA y J. VICENTE. — <i>Procesos solvolíticos de nitratos metálicos con cloruro de benzoilo</i>	207
F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO LOZANO. — <i>Complejos de Ni(II) y Co(II) con ácidos Piridín y Quinolín Carboxílicos</i>	229
J. BELTRÁN y J. BORRÁS. — <i>Productos de interacción Sn(II)-Sn(IV)</i>	241

SISTEMATIZACION DEL CALCULO DE ORBITAS

P O R

J. M. CORREAS

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos.
Facultad de Ciencias. Zaragoza (España)

Abstract

This work deals with the problem of orbit determination in keplerian motion. A universal regular formulation is performed, which depends, in a explicit form, on data of the kinds available nowadays. By this means it is possible to discuss the different cases of orbit determination arising when data in a number of points are given. There exist six cases from central data in two points, which are studied here.

In two cases we get the solution in a straightforward manner, whereas numerical approximative methods, starting from boundary conditions on the solutions, are used in the others. Results of a numerical test carried out agree with the theory.

Introducción

El clásico problema de cálculo de órbitas de cuerpos celestes, ha sido desarrollado por numerosos autores desde los tiempos de Newton, figurando, entre otros, nombres tan ilustres como Euler, Lambert, Laplace, Lagrange, Gauss, Olbers, Gibbs, etc. [1] a [9]. Desde entonces se han producido naturales cambios y mejoras en su planteamiento y resolución; pero el mayor avance en su actual concepción ha surgido en los últimos años, debido a las nuevas técnicas de observación desarrolladas (radar, medidas Doppler, laser), a los potentes métodos de cálculo (analizadores y ordenadores) puestos en práctica y a los numerosos lanzamientos y misiones espaciales llevadas a cabo o proyectadas, [10] a [17].

Para hacernos una idea de estos cambios, resaltemos los siguientes hechos:

1.º Las observaciones utilizadas por los astrónomos en el cálculo de posiciones han sido las angulares, de modo casi exclusivo, ya fueran obtenidas por medida de coordenadas horizontales (acimut y altura) o por determinación de coordenadas ecuatoriales (ascensión recta y declinación) contra un fondo de estrellas (método fotográfico).

Sin embargo, a esta clásica forma de medir han venido a sumarse las técnicas de radar y laser, que permiten obtener distancias con gran precisión y las medidas Doppler que sirven para calcular velocidades radiales. De esta forma, en los métodos de cálculo que ahora se utilicen, deben introducirse estos posibles datos de observación, aparte las medidas angulares ya mencionadas. Un estudio comparativo de la precisión relativa de los diferentes datos tiene, evidentemente, un gran interés para poder discriminar cuáles son los casos más favorables de determinación de órbitas; pero como no es ese nuestro propósito, en este trabajo se supone que todos los datos son de la misma precisión.

2.° Como todo calculador sabe, en la determinación de órbitas se presentan casos singulares, cuya resolución no puede conducirse por una formulación general (caso circular, caso rectilíneo, arcos cortos, órbitas con inclinaciones de 0° , 90° , 180° , colisiones, etc.). Recordemos a este respecto que desde el lanzamiento de satélites artificiales, se presentan con frecuencia casos de órbita circular o casi circular, órbitas con inclinaciones próximas a 0° y 90° (satélites polares), órbitas con inclinación crítica, etc., y las misiones de interceptación, cita espacial, llegada de un vehículo, etc., en ocasiones son equivalentes al conocimiento de trayectorias en las proximidades de una colisión.

Por esto, es conveniente que el formulario empleado contenga variables regularizadas, válidas para todos los casos, pues incluso en aquellos próximos a uno singular, algunos de los desarrollos utilizados pueden hacerse poco vonvergentes, lo que dificulta extraordinariamente el cálculo; [18] a [21].

3.° Dentro del sistema solar, los planetas, satélites, pequeños planetas, cometas, etc., se mueven en órbitas preferentemente elípticas y excepcionalmente parabólicas o cuasiparabólicas. No es de extrañar, pues, que se haya prestado mayor atención al caso elíptico y que todos o casi todos los métodos de cálculo se encaminen a la resolución de este caso, bien sea en la elección de variables o en la resolución de ecuaciones trascendentes a que da lugar.

No obstante, con el lanzamiento de satélites artificiales y sondas interplanetarias, han adquirido gran relieve los problemas de cita espacial y maniobras de transferencia orbital, dando lugar a cuestiones de optimización de trayectorias, en los que el caso hiperbólico también tiene interés. De ahí la importancia que en la actualidad tienen los métodos que utilicen variables, llamémosles universales, que sirvan en cualquier caso (elíptico, hiperbólico, parabólico, circular y rectilíneo), [18], [21] y [22].

Las razones expuestas y algunas otras de menor importancia que hemos omitido, nos han hecho ver el interés que tendría efectuar una sistematización del cálculo de órbitas, con el fin de eliminar todas estas dificultades.

En el presente trabajo se ha obtenido una formulación universal carente de singularidades, permitiendo una clasificación sistemática de los distintos casos de cálculo de órbitas que pueden presentarse con datos en dos puntos, reduciéndolos a seis.

El análisis de las soluciones posibles en los seis casos mencionados, ha sido obtenido de forma explícita en los dos primeros (casos PV-P y PV-V), en tanto que para los cuatro restantes se ha dado propiedades que deben cumplir las soluciones, efectuando una discusión exhaustiva de las mismas.

El cálculo de las soluciones se realiza de modo directo y simple en los casos PV-P y PV-V, mientras que para los resultados teóricos obtenidos, se ha realizado un ensayo numérico calculando 140 ejemplos de determinación de órbitas, algunas de las cuales han sido elegidas por su especial dificultad. En todos los ejemplos, las soluciones numéricas calculadas están de acuerdo con la teoría, aunque se observa que la precisión de los resultados no es óptima en algunos casos extremos, debido a errores que provienen de la generación de datos y de la limitación del número de cifras significativas con que trabaja el ordenador (IBM 1620) utilizado.

I. Formulación del problema

1. Planteamiento del problema de determinación de órbitas

Determinar una órbita es hallar los valores de los elementos fundamentales o parámetros que caracterizan a la trayectoria descrita por un cuerpo en el espacio. Los métodos de cálculo de órbitas se aplican a dos problemas prácticos diferentes de astrodinámica:

- (1) Cálculo de efemérides o predicción de posiciones de un vehículo espacial u objeto celeste de elementos orbitales conocidos.

SISTEMATIZACION DEL CALCULO DE ORBITAS

- (2) Cálculo de órbitas previas a un lanzamiento espacial, para determinar sus características.

Se pueden considerar varias fases en la resolución del problema de determinación de órbitas:

- (a) Cálculo de los elementos de una órbita preliminar, sin tener en cuenta las perturbaciones; es decir, la resolución del problema de dos cuerpos.
- (b) Corrección de una órbita preliminar, cuando se dispone de largas series de observaciones.
- (c) Determinación de la órbita definitiva, en la que se tiene en cuenta las perturbaciones.

Refiriéndonos exclusivamente al cálculo de órbitas preliminares, estudiaremos pues aquellos conjuntos de datos que sean necesarios y suficientes para la determinación de órbitas keplerianas. Consideraremos solamente datos que sean obtenibles actualmente por observación, esto es: distancias r (medibles por radar y laser), velocidades radiales \dot{r} (por efecto Doppler), direcciones definidas por un vector unitario \mathbf{u} (obtenidas por medidas angulares mediante observación óptica), e instantes de tiempo t .

El primer paso para determinar una órbita kepleriana, es reducir los datos de observación a datos centrales, es decir, a medidas realizadas desde el centro atractivo. Luego, se calculan los elementos orbitales con ayuda de dichos datos centrales.

Concretamente, nuestro problema de determinación de órbitas, que denominaremos *determinación de órbitas keplerianas con datos centrales*, consistirá en el cálculo de los elementos orbitales que caracterizan al movimiento $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ de una masa puntual respecto a un centro de fuerza O , sometida a la ley

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{\mu}{r^3} \mathbf{r} \quad (\mu \text{ constante}) \quad (1.1)$$

utilizando un conjunto necesario y suficiente de datos medidos desde el centro O , que sean de los tipos siguientes:

distancias	r
velocidades radiales	\dot{r}
direcciones	\mathbf{u}
instantes de tiempo	t

La solución general de la ecuación (1.1) contiene 6 constantes (escalares) de integración. La determinación de una órbita consiste, precisamente, en el cálculo de dichas constantes a partir de datos de observación. Con este fin interesa:

- (A) Encontrar una formulación del problema de dos cuerpos que permita poner de manifiesto la solución general en función de datos de los tipos r , \dot{r} , \mathbf{u} , t , que nosotros consideraremos. Conviene que dicha formulación sea universal, en el sentido de que sea válida para todo tipo de órbitas (elípticas, parabólicas, hiperbólicas, rectilíneas), y que carezca de singularidades.
- (B) Estudiar todos los conjuntos de datos, de los tipos citados, que den solución al problema de determinación de órbitas, analizando la existencia y unicidad (o no) de la solución.
- (C) Dar métodos de cálculo explícitos para determinar la solución en cada caso.

2. Formulación

Como es sabido, la ecuación diferencial $\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{\mu}{r^3} \mathbf{r}$ (con μ constante) posee las integrales $\mathbf{c} = \mathbf{r} \wedge \dot{\mathbf{r}}$ (del momento angular), y $2h = \dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \frac{2\mu}{r}$ (de la energía), o sea que para especificar la solución general del sistema diferencial

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}} &= -\frac{\mu}{r^3} \mathbf{r} \\ \mathbf{c} &= \mathbf{r} \wedge \dot{\mathbf{r}} \\ 2h &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \frac{2\mu}{r} \end{aligned} \quad (2.1)$$

son necesarias dos constantes escalares arbitrarias, además de \mathbf{c} y $2h$. Luego (2.1) equivale a un sistema diferencial que conste de una ecuación diferencial escalar de segundo orden y las integrales \mathbf{c} y $2h$. Es fácil comprobar que (2.1) equivale al siguiente sistema

$$\begin{aligned} r \ddot{r} + \dot{r}^2 &= 2h + \frac{\mu}{r} \\ \mathbf{c} &= \mathbf{r} \wedge \dot{\mathbf{r}} \\ 2h &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \frac{2\mu}{r} \end{aligned} \quad (2.2)$$

La ecuación $r \ddot{r} + \dot{r}^2 = 2h + \frac{\mu}{r}$ de (2.2) es no lineal y singular para $r = 0$. Estas dificultades se evitan introduciendo la variable independiente s por medio del cambio definido por la igualdad $dt = r ds$. De este modo, denotando con los símbolos $(\dot{})$, $()'$ las derivadas respecto a t y s , respectivamente, para cada función F tenemos

$$\dot{F} = \frac{dF}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dF}{ds} = \frac{1}{r} F'$$

de donde

$$\dot{r} = \frac{r'}{r}, \quad \ddot{r} = \frac{1}{r} \left(\frac{r'}{r} \right)' = \frac{r''}{r^2} - \frac{r'^2}{r^3}$$

Según esto (2.2) es equivalente al sistema

$$\begin{aligned} r'' - 2hr &= \mu \\ t' &= r \\ \mathbf{c} &= \frac{1}{r} \mathbf{r} \wedge \mathbf{r}' \\ 2h &= \frac{1}{r^2} \mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}' - \frac{2\mu}{r} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Los orígenes en las escalas de las variables t y s los relacionaremos por medio de la igualdad

$$t - t(0) = \int_0^s r \, ds \quad (2.4)$$

donde $t(0)$ es una constante fijada arbitrariamente.

Poniendo $r = r u$, se obtiene con facilidad

$$c \wedge u = \frac{1}{r} [r \wedge r'] \wedge u = r u'$$

de modo que (2.3) resulta equivalente al sistema

$$\begin{aligned} r'' - 2hr &= \mu \\ t' &= r \\ u' &= \frac{1}{r} c \wedge u \\ 2h &= \frac{1}{r^2} (r'^2 + c^2) - \frac{2\mu}{r} \end{aligned} \quad (2.5)$$

En el sistema diferencial (2.5) aparece una ecuación en r y otra en u , pero ésta es singular en $r = 0$. Para evitar tal singularidad, introducimos en dicha ecuación una variable φ definida por la igualdad $ds = r \, d\varphi$, ajustando el origen de modo que se verifique

$$s = \int_0^\varphi r \, d\varphi \quad (2.6)$$

De esta manera, denotando con el símbolo (*) las derivadas con respecto a φ , se tendrá el siguiente sistema, equivalente al (2.5)

$$\begin{aligned} r'' - 2hr &= \mu \\ t' &= r \\ u^* &= c \wedge u \\ s^* &= r \\ r'^2 + c^2 &= 2r(\mu + hr) \end{aligned} \quad (2.7)$$

El sistema diferencial (2.7) que es equivalente al (2.1) de partida, posee las siguientes ventajas para el estudio de nuestro problema:

- (1) Separa las ecuaciones diferenciales que rigen la evolución de las funciones r y u a lo largo de la trayectoria.
- (2) Dichas ecuaciones son regulares, lo que favorece el estudio de la trayectoria en todos sus puntos, cualquiera que sea el tipo de órbita, permitiendo así una mayor precisión numérica.
- (3) Ambas ecuaciones son lineales de coeficientes constantes, luego su integración es inmediata.

Observación. — La relación $r'^2 + K = 2r(\mu + hr)$ es una integral primera de la ecuación $r'' - 2hr = \mu$ cualquiera que sea el valor de K , pero el sistema (2.7) impone la condición $K = c^2$ a la constante de integración.

3. Obtención de los elementos orbitales $\Omega, I, p, e, \omega, T$

La solución general de la ecuación diferencial $r'' - 2hr = \mu$ es una función $r(s; h, \alpha_1, \alpha_2)$ con α_1, α_2 constantes de integración. Conocida esta función y sustituida en $t' = r$ se obtiene la función $t(s; h, \alpha_1, \alpha_2, t(0))$ donde $t(0) = t(0; h, \alpha_1, \alpha_2, t(0))$.

Análogamente, la ecuación diferencial $u^* = c \wedge u$ tiene como solución general $u = u(\varphi; c, u(0))$ con $u(0) = u(0; c, u(0))$. La ecuación $s^* = r$ o su equivalente $\varphi' = 1/r$ tiene por solución $\varphi = \varphi(s; h, \alpha_1, \alpha_2)$.

En resumen, la solución general del sistema diferencial (2.7) se compone de funciones de la forma

$$\begin{aligned} r &= r(s; h, \alpha_1, \alpha_2) \\ t &= t(s; h, \alpha_1, \alpha_2, t(0)) \\ u &= u(\varphi; c, u(0)) \\ \varphi &= \varphi(s; h, \alpha_1, \alpha_2) \end{aligned} \tag{3.1}$$

con la condición $r^2 + c^2 = 2r(\mu + hr)$.

Conocidas explícitamente las funciones r, t, u, φ de (3.1), la determinación de una órbita consiste en la obtención de los correspondientes valores particulares h, c, α_1, α_2 a partir de un conjunto de datos. En el caso $c \neq 0$ conocidas estas 6 constantes de integración, quedan fijados los elementos ordinarios $\Omega, I, p, e, \omega, T$ de la órbita.

La dirección de c , dada por $k = c/c$, determina el argumento Ω del nodo y la inclinación I de la órbita, ya que k define el plano de la órbita y el sentido de recorrido respecto del sistema de referencia elegido.

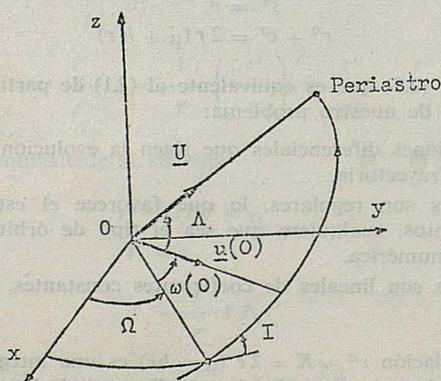
El parámetro p de la órbita queda determinado por $p = c^2/\mu$, y la excentricidad por $e^2 = 1 + (2hc^2/\mu^2)$ con $e \geq 0$.

La posición del periastro corresponde al punto de la órbita para el cual r es mínimo y satisface la condición

$$r(S; h, \alpha_1, \alpha_2) = p/(1 + e)$$

De aquí se deduce el valor $s = S$ del periastro. La época de paso por dicho punto será $T = t(S; h, \alpha_1, \alpha_2, t(0))$.

Si como se indica en la figura adjunta,



designamos por $\omega(0)$ el argumento de $\mathbf{u}(0)$ medido desde el nodo y por Λ el ángulo definido por la dirección \mathbf{U} del periastro desde $\mathbf{u}(0)$, el elemento orbital ω (argumento del periastro) vendrá dada por

$$\omega = \omega(0) + \Lambda \quad (\text{mód. } 2\pi), \quad 0 \leq \omega < 2\pi$$

donde $\Lambda = c \varphi(S, h; \alpha_1, \alpha_2)$, según se justificará más adelante.

Como es sabido, en movimiento circular se verifica idénticamente la condición $r' = 0$ de extremo, y no quedan definidos ω y T . Por convenio, adoptaremos en este caso $\omega = \omega(0)$, $T = t(0)$.

Para el movimiento rectilíneo, en que $c = 0$, los valores $r, \dot{r}, \mathbf{u}, t$ en un punto son los parámetros naturales.

4. Solución general del sistema diferencial (2.7)

A continuación vamos a hallar la solución general del sistema diferencial

$$\begin{aligned} r'' - 2hr &= \mu \\ t' &= r \\ \mathbf{u}^* &= c \wedge \mathbf{u} \\ s^* &= r \\ r^2 + c^2 &= 2r(\mu + hr) \end{aligned}$$

en función de condiciones en un punto.

(1) Solución general de la ecuación $r'' - 2hr = \mu$.

Sean $x(s; h)$, $y(s; h)$ soluciones particulares de la ecuación homogénea $r'' - 2hr = 0$. Si son independientes, se dice que constituyen un sistema fundamental. Entonces, la solución general de la ecuación completa $r'' - 2hr = \mu$, viene dada por

$$r(s; h, \alpha_1, \alpha_2) = \alpha_1 x(s; h) + \alpha_2 y(s; h) + z(s; h)$$

donde α_1, α_2 son constantes arbitrarias y $z(s; h)$ una solución particular de la ecuación completa.

Las soluciones $D = \pm \sqrt{2h}$ de la ecuación característica $D^2 - 2h = 0$, nos indican que las funciones

$$\begin{aligned} x &= \exp(\sqrt{2h}s) \\ y &= \exp(-\sqrt{2h}s) \end{aligned}$$

son soluciones particulares de la ecuación homogénea $r'' - 2hr = 0$ donde $\sqrt{2h}$ es, en general, complejo. Cuando $h \neq 0$, las funciones x, y son independientes; pero si $h = 0$ tendremos $x = y \equiv 1$, y el par de funciones x, y no es un sistema fundamental de soluciones.

No obstante, si x, y son soluciones particulares de la ecuación homogénea, también lo es cualquier combinación de ambas. En particular, podemos tomar

$$\begin{aligned} x(s; h) &= \frac{1}{2} [\exp(\sqrt{2h}s) + \exp(-\sqrt{2h}s)] \\ y(s; h) &= \frac{1}{2\sqrt{2h}} [\exp(\sqrt{2h}s) - \exp(-\sqrt{2h}s)] \end{aligned} \tag{4.1}$$

que junto con la ya conocida propiedad del wronskiano

$$x^2 - 2h y^2 = 1$$

permiten escribir

$$\begin{aligned} r(s; h) &= r(0)x(s; h) + r'(0)y(s; h) + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} = \\ &= r(0)x^2(s/2; h) + 2r'(0)x(s/2; h)y(s/2; h) + \\ &\quad + 2[\mu + hr(0)]y^2(s/2; h) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Llamando $\eta = \frac{x(s/2; h)}{y(s/2; h)}$ y suponiendo $y(s/2; h) \neq 0$, resulta que

$$\frac{d\eta}{ds} = -\frac{1}{2y^2(s/2; h)},$$

de donde se obtiene

$$\Phi = \int_0^s \frac{ds}{r(s; h)} = \int_0^s \frac{ds}{r(0) \left(\frac{x(s/2; h)}{y(s/2; h)} \right)^2 + 2r'(0) \frac{x(s/2; h)}{y(s/2; h)} + 2[\mu + hr(0)]}$$

y finalmente

$$\Phi = -2 \int_{\eta(0)}^{\eta} \frac{d\eta}{r(0)\eta^2 + 2r'(0)\eta + 2[\mu + hr(0)]} \quad (4.11)$$

con $\eta(0) = \eta(0; h)$.

Con objeto de estudiar la convergencia de la integral anterior, comenzaremos viendo si para algún h existen valores s_k de s tales que $y(s_k/2; h) = 0$.

Recordemos que, según (4.2), se tiene

$$y(s_k/2; h) = \frac{1}{2\sqrt{2h}} [\exp(\sqrt{2h}s_k/2) - \exp(-\sqrt{2h}s_k/2)] \quad (h \neq 0)$$

$$y(s_k/2; 0) = \frac{s_k}{2}$$

por tanto, si $h \geq 0$, $y(s_k/2; h) = 0$ sólo es posible para $s_k = 0$. Si $h < 0$, $y(s_k/2; h) = 0$ implica que $\exp(i\rho s_k) = 1$, donde $\rho = \sqrt{-2h}$, lo que equivale a

$$s_k = k \frac{2\pi}{\rho} \quad (k \text{ entero}) \quad (4.12)$$

De (4.10) y la propiedad $x^2 - 2hy^2 = 1$ se deduce que $r(s_k; h) = r(0)$ para cada k entero. Esto significa que los valores s_k corresponden a instantes en que las distancias r son iguales.

Por otra parte, de (4.7) se obtiene $t_k - t(0) = -\mu \frac{s_k}{2h}$, de donde $t_{k+1} - t_k =$

$$= -\frac{\mu}{2h} (s_{k+1} - s_k) = \mu \frac{2\pi}{\rho^3}$$

donde el semieje mayor verifica la igualdad $a = -\frac{\mu}{2h}$, resulta finalmente $t_{k+1} - t_k = P$,

siendo P el período orbital.

Continuando con la discusión del caso elíptico, si suponemos que los datos que vamos a manejar corresponden siempre a instantes pertenecientes a un mismo período, en cada intervalo de integración $[\eta(0), \eta]$ el único punto en el cual se anula $y(s/2; h)$ es en el extremo $\eta(0) = \eta(0; h)$ para el cual $\dot{\eta}$ se hace infinito.

Ahora bien, puesto que $\lim_{s \rightarrow 0^+} \eta(s/2; h) = +\infty$, mientras que $\lim_{s \rightarrow 0^-} \eta(s/2; h) = -\infty$, de (4.11) se deduce

$$\varphi = 2 \int_{\eta}^{\pm\infty} \frac{d\eta}{r(0)\eta^2 + 2r'(0)\eta + 2[\mu + hr(0)]} \quad (4.13)$$

donde el signo \pm se ha de elegir igual al signo de s .

Además, de (4.10) se deduce que $r(0)\eta^2 + 2r'(0)\eta + 2[\mu + hr(0)] > 0$, ya que r es siempre positivo. De ahí que se pueda escribir

$$r(0)\eta^2 + 2r'(0)\eta + 2[\mu + hr(0)] = r(0)[(\eta - \alpha)^2 + \beta^2]$$

donde $\alpha \pm i\beta$ (con $\beta > 0$) son los ceros del trinomio. Entonces

$$\alpha \pm i\beta = -\frac{r'(0)}{r(0)} \pm \sqrt{\left[\frac{r'(0)}{r(0)}\right]^2 - 2\left[h + \frac{\mu}{r(0)}\right]}$$

de donde se deduce

$$\left[\frac{r'(0)}{r(0)}\right]^2 < 2\left[h + \frac{\mu}{r(0)}\right] \quad (4.14)$$

condición que junto con la integral del movimiento $r^2 + c^2 = 2r(\mu + hr)$, implica que $c^2 > 0$, siendo $\beta^2 = \frac{c^2}{r(0)^2}$. Finalmente, como $\beta, c, r(0)$ son positivos, se tiene

$$\alpha = -\frac{r'(0)}{r(0)}, \quad \beta = \frac{c}{r(0)}$$

y entonces

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2}{r(0)} \int_{\eta}^{\pm\infty} \frac{d\eta}{(\eta - \alpha)^2 + \beta^2} = \left[\frac{2}{\beta r(0)} \operatorname{arc\,tg} \frac{\eta - \alpha}{\beta} \right]_{\eta}^{\pm\infty} = \\ &= \frac{2}{c} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\eta - \alpha}{\beta} \right] \end{aligned}$$

de donde

$$\frac{\eta - \alpha}{\beta} = \operatorname{tg} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \frac{c\varphi}{2} \right] = \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}$$

es decir

$$r(0)\eta + r'(0) = c \operatorname{tg} \frac{c\varphi}{2} \quad (4.15)$$

En resumen, la solución general del sistema diferencial (2.7) en función de condiciones iniciales viene dada por el siguiente sistema

$$\begin{aligned}
 r(s; h) &= r(0)x(s; h) + r'(0)y(s; h) + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\
 t - t(0) &= r(0)y(s; h) + r'(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \\
 \mathbf{u} &= (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0) \\
 r(0)\eta(s/2; h) + r'(0) &= c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2} \\
 r^2 + c^2 &= 2r(\mu + hr)
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

donde los valores $r(0)$, $r'(0)$, $\mathbf{u}(0)$, $t(0)$, $s = 0 = \varphi$ corresponden a un mismo punto de la órbita.

Observación. — El sistema (4.16) puede interpretarse como el conjunto de ecuaciones de una transformación que aplica el punto P_0 de la órbita (caracterizado por los valores $r(0)$, $r'(0)$, $\mathbf{u}(0)$) en otro punto arbitrario P , determinado por $r(s; h)$, $r'(s; h)$, \mathbf{u} , t , a través de las variables s y φ . Una característica importante de la formulación (4.16) es su simetría formal, pues la transformación inversa que aplica P en P_0 es idéntica a (4.16) si se cambian los valores s , φ , $t - t(0)$ por sus opuestos. Es decir

$$\begin{aligned}
 r(0) &= rx(-s; h) + r'y(-s; h) + \mu \frac{x(-s; h) - 1}{2h} \\
 r'(0) &= 2hr y(-s; h) + r'x(-s; h) + \mu y(-s; h) \\
 t(0) - t &= ry(-s; h) + r' \frac{x(-s; h) - 1}{2h} + \mu \frac{y(-s; h) - (-s)}{2h} \\
 \mathbf{u}(0) &= [\cos c(-\varphi)] \mathbf{u} + [\sin c(-\varphi)] \mathbf{k} \wedge \mathbf{u} \\
 r\eta(-s/2; h) + r' &= c \operatorname{ctg} \frac{c(-\varphi)}{2} \\
 r^2 + c^2 &= 2r(\mu + hr)
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

La demostración de (4.17) es inmediata, pues despejando de (4.16) se obtiene

$$\begin{aligned}
 r(0) &= rx(s; h) - r'y(s; h) + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\
 r'(0) &= -2hr y(s; h) + r'x(s; h) - \mu y(s; h) \\
 \mathbf{u}(0) &= (\cos c\varphi) \mathbf{u} - (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}
 \end{aligned}$$

que sustituidas en las restantes ecuaciones y teniendo en cuenta

$$\begin{aligned}
 x(-s; h) &= x(s; h) & \cos c(-\varphi) &= \cos c\varphi \\
 y(-s; h) &= -y(s; h) & \sin c(-\varphi) &= -\sin c\varphi \\
 \eta(-s/2; h) &= -\eta(s/2; h) & \operatorname{ctg} c(-\varphi) &= -\operatorname{ctg} c\varphi
 \end{aligned}$$

resulta (4.17).

5. Tipos de movimiento

De acuerdo con la solución general (4.16) vamos a analizar aquí los tipos de movimiento que aparecen, según los valores de c y h .

(1) *Orbitas rectilíneas.* — Cuando $c = 0$ resulta inmediato que $\mathbf{u} = \mathbf{u}(0)$ y que la ecuación $r(0) \eta + r'(0) = c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}$ no tiene sentido en este caso, pues según (4.14) sólo es válida para $c \neq 0$. Por lo tanto, la formulación (4.16) para órbitas rectilíneas se reduce a

$$\begin{aligned} r(s; h) &= r(0) x(s; h) + r'(0) y(s; h) + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\ t - t(0) &= r(0) y(s; h) + r'(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \\ r^2 &= 2r(\mu + hr) \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}(0) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Sin embargo, la definición de $\varphi = \int_0^s \frac{ds}{r(s; h)}$ y la relación $r'(0)^2 = 2r(0) [\mu + hr(0)]$ permiten escribir (4.13) en la forma

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2}{r(0)} \int_{\eta}^{\pm\infty} \frac{d\eta}{[\eta + \dot{r}(0)]^2} = -\frac{2}{r(0)} \left(\frac{1}{\eta + \dot{r}(0)} \right)_{\eta}^{\pm\infty} = \\ &= \frac{2}{r(0)} \frac{1}{\eta + \dot{r}(0)} \end{aligned}$$

luego en el caso rectilíneo, φ queda definida mediante la expresión

$$\frac{2}{\varphi} = r(0) \eta + r'(0) \quad (5.2)$$

y el hecho de que $\frac{2}{\varphi} = \lim_{c \rightarrow 0} c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}$ prueba la continuidad de la formulación (4.16) para $c = 0$.

(2) *Orbitas elípticas.* — Designaremos así las órbitas para las cuales es $h < 0$. De la definición (4.2) para $x(s; h)$, e $y(s; h)$, se deduce que la formulación en este caso es

$$\begin{aligned} r(s; h) &= r(0) \cos \rho s + r'(0) \frac{\operatorname{sen} \rho s}{\rho} + \mu \frac{1 - \cos \rho s}{\rho^3} \\ t - t(0) &= r(0) \frac{\operatorname{sen} \rho s}{\rho} + r'(0) \frac{1 - \cos \rho s}{\rho^2} + \mu \frac{\rho s - \operatorname{sen} \rho s}{\rho^3} \\ \mathbf{u} &= (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\operatorname{sen} c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0) \\ r(0) \rho \operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} + r'(0) &= c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2} \\ r^2 + c^2 &= 2r(\mu + hr) \end{aligned} \quad (5.3)$$

donde $\rho = \sqrt{-2h}$.

El movimiento circular queda incluido en este caso con la siguiente formulación particular de (5.3)

$$r(s; h) = r(0) = \frac{\mu}{\rho^2}, \quad t - t(0) = r(0) s$$

$$\mathbf{u} = (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0)$$

$$\operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} = \frac{\rho c}{\mu} \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}, \quad \frac{\rho c}{\mu} = 1$$

de donde se deduce inmediatamente que las condiciones

$$r(s; h) = \frac{\mu}{\rho^2} \tag{5.4}$$

$$\mathbf{u} = \cos \left[\frac{\rho^3}{\mu} (t - t(0)) \right] \mathbf{u}(0) + \sin \left[\frac{\rho^3}{\mu} (t - t(0)) \right] \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0)$$

caracterizan a las órbitas circulares.

(3) *Órbitas parabólicas.* — Para $h = 0$, la formulación límite de (4.16) será

$$r(s; h) = r(0) + r'(0) s + \frac{\mu}{2} s^2$$

$$t - t(0) = r(0) s + \frac{r'(0)}{2} s^2 + \frac{\mu}{6} s^3$$

$$\mathbf{u} = (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0) \tag{5.5}$$

$$r(0) \frac{2}{s} + r'(0) = c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}$$

$$r^2 + c^2 = 2\mu r$$

(4) *Órbitas hiperbólicas.* — Para movimiento hiperbólico ($h > 0$), el sistema (4.16), según la definición (4.2), se convierte en el siguiente:

$$r(s; h) = r(0) \operatorname{ch} \rho s + r'(0) \frac{\operatorname{sh} \rho s}{\rho} + \mu \frac{\operatorname{ch} \rho s - 1}{\rho^2}$$

$$t - t(0) = r(0) \frac{\operatorname{sh} \rho s}{\rho} + r'(0) \frac{\operatorname{ch} \rho s - 1}{\rho^2} + \mu \frac{\operatorname{sh} \rho s - \rho s}{\rho^3}$$

$$\mathbf{u} = (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0) \tag{5.6}$$

$$r(0) \rho \operatorname{cth} \frac{\rho s}{2} + r'(0) = c \operatorname{ctg} \frac{c\varphi}{2}$$

$$r^2 + c^2 = 2r(\mu + hr)$$

Observación. — Las formulaciones (5.3), (5.5), (5.6) obtenidas para los casos elíptico, parabólico e hiperbólico, respectivamente, se reducen para $c \rightarrow 0$ al caso rectilíneo correspondiente, en forma análoga a la que hemos visto al comienzo de este párrafo.

6. Significado de las variables φ y s

(1) *La variable φ es una función lineal de la anomalía verdadera.*

De la ecuación $\mathbf{u} = (\cos c\varphi) \mathbf{u}(0) + (\sin c\varphi) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0)$ se deduce que $c\varphi$ es el ángulo definido por las direcciones $\mathbf{u}(0)$ y \mathbf{u} cuando $c \neq 0$, es decir

$$c\varphi = f - f(0) \tag{6.1}$$

representando $f(0)$, f , las anomalías verdaderas correspondientes a $\mathbf{u}(0)$, \mathbf{u} . De ahora en adelante pondremos $c\varphi = \lambda$.

En los casos de movimiento rectilíneo la expresión (6.1) cae en defecto por ser $c = 0$. Sin embargo, por no estar contenida la variable φ en la formulación correspondiente (5.2), su utilización carece de sentido.

(2) *La variable s puede considerarse como una anomalía excéntrica generalizada.*

En efecto, la relación entre s y φ , escrita en la forma

$$r(0)\eta + r(0)\dot{r}(0) = c \operatorname{ctg} \frac{\lambda}{2}$$

se deduce mediante el cambio de variables

$$\begin{aligned} r(0)\dot{r}(0) &= m \cos \Phi \\ c &= m \operatorname{sen} \Phi \\ m > 0, \quad 0 < \Phi < \pi \end{aligned} \tag{6.2}$$

la expresión

$$\frac{\operatorname{sen} \lambda/2}{\operatorname{sen} (\Phi - \lambda/2)} = \frac{m}{r(0)} \frac{1}{\eta} \tag{6.3}$$

Si las condiciones iniciales corresponden al periastro, como ocurre en la formulación clásica, se tiene

$$r(0) = \frac{p}{1+e}, \quad \dot{r}(0) = 0, \quad \text{de donde } \Phi = \pi/2, \quad m = c \tag{6.3}$$

queda en la forma

$$\operatorname{tg} \lambda/2 = \frac{c}{r(0)} \frac{1}{\eta} \tag{6.4}$$

Teniendo en cuenta la igualdad $c^2 = \mu p$ y los valores de $r(0)$ en el periastro, se obtienen fácilmente las expresiones

$$\left(\frac{c}{r(0)} \right)^2 = \begin{cases} -2h \frac{1+e}{1-e} & \text{(elipse)} \\ \frac{4\mu}{p} & \text{(parábola)} \\ 2h \frac{e+1}{e-1} & \text{(hipérbola)} \end{cases}$$

de donde

$$\operatorname{tg} \lambda/2 = \begin{cases} \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \sqrt{-2h} \frac{1}{\eta} = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \operatorname{tg} \frac{E}{2} & \text{(elipse)} \\ 2 \sqrt{\frac{\mu}{p}} \frac{1}{\eta} & \text{(parábola)} \\ \sqrt{\frac{e+1}{e-1}} \sqrt{2h} \frac{1}{\eta} = \sqrt{\frac{e+1}{e-1}} \operatorname{th} \frac{F}{2} & \text{(hipérbola)} \end{cases}$$

Por definición de η

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\operatorname{tg}(\sqrt{-2h} s/2)}{\sqrt{-2h}} \quad \text{para } h < 0$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{s}{2} \quad \text{para } h = 0$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\operatorname{th}(\sqrt{2h} s/2)}{\sqrt{2h}} \quad \text{para } h > 0$$

y finalmente considerando $\lambda = f$ (anomalía verdadera), resulta

$$s = \begin{cases} E/\sqrt{-2h} & \text{(elipse)} \\ \sqrt{\frac{p}{\mu}} \operatorname{tg} \frac{f}{2} & \text{(parábola)} \\ F/\sqrt{2h} & \text{(hipérbola)} \end{cases} \quad (6.5)$$

En resumen, cuando las condiciones iniciales corresponden al periastro, la variable s es una función lineal de la anomalía excéntrica (E elíptica, F hiperbólica) en los casos en que tal anomalía está definida. Para el movimiento parabólico s es una función sencilla de la anomalía verdadera.

Esto permite considerar a la variable s como una anomalía excéntrica generalizada en el caso de órbitas planas. Para movimientos rectilíneos, s no tiene ningún significado especial, presentándose como una nueva variable «tiempo».

7. Funciones de Stumpff

Se da este nombre a las funciones c_n , definidas mediante series de potencias de una variable compleja z en la forma

$$c_n(z) = \sum_{k \geq 0} (-1)^k \frac{z^k}{(2k+n)!} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.1)$$

Dado que estas series de potencias son convergentes en cualquier punto del plano complejo, las funciones $c_n(z)$ están definidas por (7.1) para cada valor de z . Cuando z toma valores reales, las funciones $c_n(z)$ son reales, [23].

Si h es un parámetro y s una variable, ambos reales, la expresión

$$v_n(s; h) = s^n c_n(-2hs^2) = \sum_{k \geq 0} (2h)^k \frac{s^{2k+n}}{(2k+n)!}$$

define, para cada valor de h , la función real $v_n(s; h)$. En lo sucesivo la escribiremos en la forma

$$v_n(s; h) = s^n \sum_{k \geq 0} \frac{(\sqrt{2hs})^{2k}}{(2k+n)!} \quad (7.2)$$

Es inmediato comprobar que para los primeros valores de n se obtiene

$$\begin{aligned} v_0(s; h) &= x(s; h) \\ v_1(s; h) &= y(s; h) \\ v_2(s; h) &= \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\ v_3(s; h) &= \frac{y(s; h) - s}{2h} \end{aligned} \quad (7.3)$$

que son las funciones utilizadas en la formulación (4.16).

A continuación, consideraremos algunas propiedades de las funciones v_n que serán utilizadas más adelante.

(1) La relación entre dos funciones v_n y v_{n+2p} viene dada por la fórmula

$$v_n(s; h) - s^n \sum_{k=0}^{p-1} \frac{(\sqrt{2hs})^{2k}}{(2k+n)!} = (2h)^p v_{n+2p}(s; h) \quad (7.4)$$

cuya validez es inmediato comprobar utilizando la expresión (7.2).

(2) Otra relación, entre funciones de los tipos $v_n(s; h)$ y $v_n(s; 0)$ es la siguiente

$$v_n(s; h) - v_n(s; 0) = 2h v_{n+2}(s; h) \quad (7.5)$$

En efecto, basta hacer $p = 1$ en (7.4) para obtener

$$v_n(s; h) - \frac{s^n}{n!} = 2h v_{n+2}(s; h)$$

y tener en cuenta que $v_n(s; 0) = \lim_{h \rightarrow 0} v_n(s; h) = \frac{s^n}{n!}$ para llegar a (7.5). Como consecuencia de esta propiedad resulta que se puede definir

$$v_{n+2}(s; h) = \frac{1}{2h} [v_n(s; h) - v_n(s; 0)]$$

$$v_{n+2}(s; 0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{2h} [v_n(s; h) - v_n(s; 0)]$$

generalizando así la definición de las funciones $\frac{x(s; h) - 1}{2h}$, $\frac{y(s; h) - s}{2h}$ y las expresiones (4.4) y (4.8) del caso parabólico.

(3) La familia de las funciones v_n es cerrada respecto a la diferenciación e integración sobre la variable s , es decir

$$\frac{\partial}{\partial s} v_n(s; h) = v_{n-1}(s; h) \quad (n \geq 1) \tag{7.6}$$

$$\int_0^s v_n(\zeta; h) d\zeta = v_{n+1}(s; h) \quad (n \geq 0)$$

como se deduce inmediatamente de (7.2).

(4) Una interesante relación de recurrencia para $n \geq 1$ viene dada por cualquiera de las fórmulas

$$v_n(s; h) - 2h v_{n+2}(s; h) = \frac{s}{n} [v_{n-1}(s; h) - 2h v_{n+1}(s; h)] \tag{7.7}_1$$

$$s v_{n-1}(s; h) - n v_n(s; h) = 2h [s v_{n+1}(s; h) - n v_{n+2}(s; h)] \tag{7.7}_2$$

Esta relación de recurrencia se deduce de (7.5) considerando la cadena de igualdades

$$\begin{aligned} v_n(s; h) - 2h v_{n+2}(s; h) &= v_n(s; 0) = \frac{s^n}{n!} = \frac{s}{n} \frac{s^{n-1}}{(n-1)!} = \frac{s}{n} v_{n-1}(s; 0) = \\ &= \frac{s}{n} [v_{n-1}(s; h) - 2h v_{n+1}(s; h)] \end{aligned}$$

(5) Finalmente demostraremos la siguiente expresión de la derivada con respecto al parámetro h ,

$$\frac{\partial}{\partial h} v_n(s; h) = s v_{n+1}(s; h) - n v_{n+2}(s; h) \quad (n \geq 0) \tag{7.8}_1$$

$$= \frac{1}{2h} [s v_{n-1}(s; h) - n v_n(s; h)] \quad (n \geq 1) \tag{7.8}_2$$

En efecto, sustituyendo la variable h por una nueva variable $\zeta = \sqrt{2hs}$, tendremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_n}{\partial \zeta} &= \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(s^n \sum_{k \geq 0} \frac{\zeta^{2k}}{(2k+n)!} \right) = s^n \sum_{k \geq 1} \frac{\zeta^{2k-1}}{(2k+n-1)!} - n s^n \sum_{k \geq 1} \frac{\zeta^{2k-1}}{(2k+n)!} = \\ &= \frac{\zeta}{s} \left(s^{n+1} \sum_{j \geq 0} \frac{\zeta^{2j+1}}{(2j+n+1)!} \right) - \frac{n}{\zeta} \left(s^n \sum_{k \geq 0} \frac{\zeta^{2k}}{(2k+n)!} - \frac{s^n}{n!} \right) \end{aligned}$$

Por tanto, teniendo en cuenta (7.2) y la igualdad $\frac{s^n}{n!} = v_n(s; 0)$, resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_n}{\partial h} &= \frac{\partial v_n}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial h} = s v_{n+1}(s; h) - \frac{n}{2h} [v_n(s; h) - v_n(s; 0)] = \\ &= s v_{n+1}(s; h) - n v_{n+2}(s; h) \end{aligned}$$

Si se considera en (7.8)₁ la expresión (7.7)₂ se obtiene inmediatamente (7.8)₂.

II. Determinación de órbitas con datos en dos puntos

8. Conjuntos admisibles de datos

Todo conjunto de datos focales de los tipos r , \dot{r} , \mathbf{u} , t que sean necesarios y suficientes para la determinación de una órbita kepleriana, diremos que es un *conjunto admisible de datos*.

Debido a la naturaleza de los posibles datos a utilizar, es evidente la necesidad de fijar escalas para la medida de las tres magnitudes:

distancias
ángulos
tiempo

que corresponden, respectivamente, a datos de los tipos r , \mathbf{u} , t . Les velocidades radiales son razones distancia/tiempo.

Como unidades para medir distancias, ángulos y tiempo podemos utilizar cualquiera de los de uso corriente. En cuanto al origen, para cada escala tomaremos:

(1) El origen de distancias en el centro de fuerzas. Esta elección está contenida implícitamente en la hipótesis de que los datos son centrales.

(2) Una dirección \mathbf{u}_0 como origen de ángulos en el plano orbital, que se especificará en cada caso.

(3) El instante t_0 elegido como origen de tiempo.

De este modo, fijado el origen de distancias, en cada conjunto admisible de datos se incluirán necesariamente

una dirección \mathbf{u}_0
un instante t_0

que permita definir el origen de la escala respectiva.

9. Determinación de \mathbf{k}

En el sistema de ecuaciones (4.16), que expresa la forma de la solución general, se observa que la dirección \mathbf{k} del vector \mathbf{c} sólo aparecen en la ecuación

$$\mathbf{u} = (\cos \lambda) \mathbf{u}(0) + (\sin \lambda) \mathbf{k} \wedge \mathbf{u}(0)$$

luego la única manera de determinar \mathbf{k} cuando $\mathbf{u}(0)$, \mathbf{u} son vectores linealmente independientes, es por medio de la fórmula

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{u}(0) \wedge \mathbf{u}}{\sin \lambda} \quad (9.1)$$

En el caso de no ser independientes, $\mathbf{u}(0)$ y \mathbf{u} corresponden a dos posiciones alineadas con el centro de fuerzas, y pueden presentarse dos casos:

(1) Si $\mathbf{u}(0) + \mathbf{u} = \mathbf{0}$ se trata de dos puntos de la órbita, en oposición, con respecto al centro O . Eliminando la posibilidad de colisión con O (caso de un movimiento rectilíneo), aunque el movimiento es plano, \mathbf{k} no queda determinado mediante $\mathbf{u}(0)$ y \mathbf{u} .

(2) Si $\mathbf{u}(0) - \mathbf{u} = \mathbf{0}$, y ambas direcciones corresponden a puntos distintos en conjunción, el movimiento es rectilíneo, con lo cual $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}$ define la recta soporte de la órbita.

Esto exige que cada sistema admisible de datos contenga al menos dos direcciones $\mathbf{u}(0)$ y \mathbf{u} . Una de ellas se podrá tomar como origen \mathbf{u} para la medida de ángulos en el plano orbital. Por convenio, tomaremos $\mathbf{u} = \mathbf{u}(0)$.

Consideremos, pues, un conjunto admisible de datos Δ . Δ contendrá necesariamente n datos del tipo \mathbf{u} , en número suficiente para decidir de qué tipo es la órbita, es decir, $n \geq 2$.

Si los tipos de tipo \mathbf{u} contenidos en Δ , y correspondientes a puntos distintos de la órbita, son todos iguales, el movimiento es rectilíneo ($c = 0$, $\lambda = 0$) y la formulación adecuada será la (5.1).

Puesto que las componentes k_1, k_2, k_3 , del vector unitario \mathbf{k} , están relacionadas con Ω (ángulo del nodo) e I (inclinación de la órbita), por las expresiones

$$\begin{aligned} k_1 &= \text{sen } \Omega \text{ sen } I \\ k_2 &= -\text{cos } \Omega \text{ sen } I \\ k_3 &= \text{cos } I \end{aligned} \quad (9.2)$$

en las que, como sabemos, debe ser $0 \leq I \leq \pi$, si el movimiento no es rectilíneo, los elementos Ω, I fijan la posición del plano orbital con respecto a un sistema coordenado $Oxyz$ prefijado, así como el sentido de recorrido sobre la órbita. Recíprocamente, determinado el vector \mathbf{k} por la fórmula (9.1), se conoce el plano de la órbita y el sentido de recorrido sobre ella.

Entonces,

(1) Si \mathbf{k} tiene la dirección Oz , no quedan determinados unívocamente Ω e I ; por convenio, se tomará en este caso $\Omega = 0$ y será $I = 0$ ó π según el sentido de recorrido sea directo o retrógrado.

(2) cuando el plano de la órbita no coincida con el plano fundamental Oxy , los valores de Ω e I se conocerán sin ambigüedad, siempre que sea conocido el sentido de giro sobre la órbita.

Si Δ es un conjunto admisible de datos que determina unívocamente el vector \mathbf{k} , el problema de hallar la órbita u órbitas definidas por Δ se reducirá a obtener las constantes $h, c, r(0), \dot{r}(0)$, por medio de aquellas ecuaciones del sistema

$$\begin{aligned} r &= r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\ r \dot{r} &= [\mu + 2h r(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h) \\ r(0) [\eta + \dot{r}(0)] &= c \text{ctg } \frac{\lambda}{2} \end{aligned} \quad (9.3)$$

$$\tau = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

$$\dot{r}^2 + \frac{c^2}{r^2} = \frac{2\mu}{r} + 2h$$

que resulten más convenientes.

El sistema de ecuaciones (9.3) es obtenido del sistema (4.16) añadiendo la ecuación correspondiente a $r'(s; h)$ y poniendo de manifiesto la dependencia respecto a las velocidades radiales; además, se ha suprimido la ecuación que contiene a k ya que se supone conocido, y se ha puesto $t - t(0) = \tau$.

La formulación (9.3) es válida en el caso de movimiento rectilíneo si se suprime la ecuación $r(0) [\eta + \dot{r}(0)] = c \operatorname{ctg} \frac{\lambda}{2}$ y se pone $c = 0$ en la integral $\dot{r}^2 + \frac{c^2}{r^2} = \frac{2\mu}{r} + 2h$.

10. Caracterización del problema de determinación de datos en dos puntos

De aquí en adelante, reduciremos nuestro estudio a la determinación de órbitas keplerianas con datos correspondientes a dos puntos distintos de la órbita. Además, se supondrá que el valor de la constante μ es conocido.

En este caso el número total de datos centrales que se pueden medir en dos puntos P_1, P_2 es $\mathbf{u}_1, r_1, \dot{r}_1, t_1$ (en P_1), $\mathbf{u}_2, r_2, \dot{r}_2, t_2$ (en P_2). Puesto que cualquier conjunto admisible Δ debe contener dos datos $\mathbf{u}(0), \mathbf{u}$, necesariamente debemos conocer las direcciones $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ en ambos puntos, que en adelante denotaremos $\mathbf{u}(0), \mathbf{u}$, pudiendo elegir como $\mathbf{u}(0)$ cualquiera de los dos. Los puntos P_i ($i = 1, 2$) correspondientes a $\mathbf{u}(0), \mathbf{u}$ se denotarán por $P(0)$ y P , respectivamente.

En el caso general de movimiento plano, es evidente que los datos $\mathbf{u}(0), \mathbf{u}$ no determinan el sentido del movimiento sobre la órbita, pues fijado $\mathbf{u}(0)$ como origen, el vector \mathbf{u} define dos ángulos, complementarios a 2π , que corresponden a los dos posibles sentidos de recorrido.

Por ello, definiremos κ, l, γ mediante

$$\kappa = \frac{\mathbf{u}(0) \wedge \mathbf{u}}{|\mathbf{u}(0) \wedge \mathbf{u}|}, \quad \begin{aligned} \operatorname{sen} l &= |\mathbf{u}(0) \wedge \mathbf{u}| \\ \cos l &= \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u} \end{aligned}, \quad c k = \gamma \kappa \quad (10.1)$$

Teniendo en cuenta (9.1) y (10.1) resulta inmediato que

$$\begin{aligned} |\gamma| &= c, & \operatorname{sen} l &= |\operatorname{sen} \lambda|, & \frac{c}{\operatorname{sen} \lambda} &= \frac{\gamma}{\operatorname{sen} l} \\ \cos l &= \cos \lambda \end{aligned} \quad (10.2)$$

de donde

$$\begin{aligned} c \operatorname{ctg} \frac{\lambda}{2} &= \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \\ c^2 &= \gamma^2 \end{aligned}$$

lo que permite escribir el sistema (9.3) en la forma

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \quad (10.3)_1$$

$$r \dot{r} = [\mu + 2hr(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h) \quad (10.3)_2$$

$$\tau = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (10.3)_3$$

$$r(0) [\eta + \dot{r}(0)] = \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (10.3)_4$$

$$\dot{r}^2 + \frac{\gamma^2}{r^2} = \frac{2\mu}{r} + 2h \quad (10.3)_5$$

En este momento, el problema de determinación de órbitas keplerianas con datos centrales en dos puntos se puede enunciar así:

Determinar los valores $h, \gamma, r(0), \dot{r}(0)$ que satisfacen al sistema (10.3) conociendo μ, l y algunos de los valores $r(0), \dot{r}(0), r, \dot{r}, t(0), t$.

El estudio de este problema puede descomponerse en las siguientes fases:

(1) Caracterización de los posibles conjuntos admisibles de datos y clasificación de los distintos casos de determinación a que dan lugar.

(2) Análisis en cada uno de ellos sobre la existencia y unicidad de la solución.

(3) Métodos de cálculo que determinan los valores $h, \gamma, r(0), \dot{r}(0)$ en cada caso concreto.

(4) Obtención de los elementos orbitales a partir de los valores.

Observaciones. — El caso de movimiento rectilíneo queda incluido en el sistema (10.3) suprimiendo la ecuación (10.3)₄ y suponiendo $\gamma = 0$ en (10.3)₅.

Aunque según (10.1) es $0 < l < \pi$, en adelante consideraremos que l puede alcanzar el valor π . De este modo, puede estudiarse la resolución del sistema (10.3) y llegar a la determinación de los elementos de la órbita en sí misma, aun cuando no sea posible fijar la posición del plano orbital.

Obtención de los elementos orbitales. — El apartado (4), que acabamos de enunciar, es común a todos los casos que más adelante plantearemos. Por ello, creemos conveniente resolverlo aquí de manera general.

En resumen, se trata de determinar los elementos orbitales p, e, ω, T , a partir de las constantes $h, \gamma, r(0), \dot{r}(0)$, puesto que sobre la determinación de Ω e I , ya se han hecho las consideraciones pertinentes en § 9.

De este modo, para calcular los elementos p, e con los valores de h y c , obtenidos mediante las fórmulas

$$2h = \dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} - \frac{2\mu}{r(0)} \quad \text{y} \quad c = |\gamma|$$

basta aplicar las relaciones

$$p = \frac{c^2}{\mu} \quad e = \sqrt{1 + \frac{2hc^2}{\mu^2}}$$

Por otra parte, prescindiendo del caso circular, la posición del periastro se determina resolviendo en S la ecuación

$$\dot{r}(0)x(S; h) + \left[\frac{\mu}{r(0)} + 2h \right] y(S; h) = 0 \quad (10.4)$$

que establece la condición de extremo para r . En los movimientos parabólicos e hiperbólico existe solución única para (10.4), mientras que en el caso elíptico aparecen dos soluciones, debiendo tomar aquella (ver § 3) que satisface la ecuación

$$r(0)[x(S; h) + \dot{r}(0)y(S; h)] + \mu \frac{x(S; h) - 1}{2h} = \frac{p}{1 + e} \quad (10.5)$$

Como consecuencia de (10.4), $\dot{r}(0) = 0$ implica $S = 0$ en los casos parabólicos e hiperbólico, mientras que en movimiento elíptico será $S = 0$ si $r(0) = p/(1 + e)$, y $S = \pi/\sqrt{-2h}$ si $r(0) \neq p/(1 + e)$.

SISTEMATIZACION DEL CALCULO DE ORBITAS

Para $\dot{r}(0) \neq 0$, la ecuación (10.4) permite escribir $\eta(S; h) = x(S; h)/y(S; h) = -\frac{1}{\dot{r}(0)} \left[\frac{\mu}{r(0)} + 2h \right]$ y calcular S mediante

$$\begin{aligned} \text{cth}(\rho S) &= -\frac{1}{\rho \dot{r}(0)} \left[\frac{\mu}{r(0)} + 2h \right] & (h > 0) \\ S &= -\frac{r(0) \dot{r}(0)}{\mu} & (h = 0) \\ \text{ctg}(\rho S) &= -\frac{1}{\rho \dot{r}(0)} \left[\frac{\mu}{r(0)} + 2h \right] & (h < 0) \end{aligned} \quad (10.6)$$

donde $\rho = \sqrt{|2h|}$.

Una vez calculado el valor de S , veamos cómo pueden determinarse el argumento ω y la época T del periastro. Como hemos visto en § 3, es $\omega = \omega(0) + \Lambda$. El ángulo Λ se obtiene unívocamente por la expresión

$$\text{ctg} \frac{\Lambda}{2} = \frac{r(0)}{c} [\eta(S/2; h) + \dot{r}(0)] \quad (10.7)$$

Además, si \mathbf{n} es la dirección del nodo, el argumento $\omega(0)$ de $\mathbf{u}(0)$, medido a partir del nodo en el sentido del movimiento, se obtendrá, salvo en los casos triviales $\omega(0) = 0$ ó π , por las condiciones

$$\cos \omega(0) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(0)$$

$\left. \begin{array}{l} 0 < \omega(0) < \pi \\ \pi < \omega(0) < 2\pi \end{array} \right\}$ si el producto mixto $[\mathbf{n}, \mathbf{u}(0), \mathbf{k}]$ es $\left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ < 0 \end{array} \right.$

Entonces, $\omega = \omega(0) + \Lambda \pmod{2\pi}$, $0 \leq \omega < 2\pi$ define el argumento del periastro.

Finalmente, la determinación de T (época de paso por el periastro) es inmediata a partir de

$$T = t(0) + r(0) [y(S; h) + \dot{r}(0) \frac{x(S; h) - 1}{2h} + \mu \frac{y(S; h) - S}{2h}] \quad (10.8)$$

cuando $t(0)$ es conocido. En aquellos casos en que $t(0)$ sea desconocido, la obtención de T será estudiada en particular.

11. Casos posibles

Como ya se dijo anteriormente, los posibles datos centrales correspondientes a dos puntos de la trayectoria son

$$\begin{array}{ll} r(0), \dot{r}(0), \mathbf{u}(0), t(0) & \text{en } P(O) \\ r, \dot{r}, \mathbf{u}, t & \text{en } P \end{array}$$

De estos datos son necesarios $\mathbf{u}(0)$ y \mathbf{u} para determinar el plano de la órbita o la recta soporte en caso de movimiento rectilíneo. También es necesario conocer uno de los dos instantes $t(0)$, t para fijar el origen de tiempos. De momento, supondremos que se conoce $t(0)$.

Si en la expresión de la integral de la energía $\dot{r}^2 + \frac{c^2}{r^2} = \frac{2\mu}{r} + 2h$ para el punto P

se sustituyen las ecuaciones (10.3)₁ y (10.3)₂, se obtiene como consecuencia la expresión $\dot{r}(0)^2 + \frac{c^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h$. Por consiguiente, disponemos de las cinco ecuaciones

$$\begin{aligned} r &= r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \\ r\dot{r} &= [\mu + 2hr(0)] y(s; h) + r(0)\dot{r}(0)x(s; h) \\ r &= r(0) [y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h}] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \\ r(0) [\eta(s/2; h) + \dot{r}(0)] &= \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \\ \dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} &= \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \end{aligned} \quad (11.1)$$

o su sistema simétrico

$$\begin{aligned} r(0) &= r [x(-s; h) + \dot{r} y(-s; h)] + \mu \frac{x(-s; h) - 1}{2h} \\ r(0)\dot{r}(0) &= [\mu + 2hr] y(-s; h) + r\dot{r} x(-s; h) \\ -\tau &= r [y(-s; h) + \dot{r} \frac{x(-s; h) - 1}{2h}] + \mu \frac{y(-s; h) - (-s)}{2h} \\ r [\eta(-s/2; h) + \dot{r}] &= \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \\ \dot{r}^2 + \frac{\gamma^2}{r^2} &= \frac{2\mu}{r} + 2h \end{aligned} \quad (11.2)$$

Como se conocen μ y l , cualquiera de los sistemas (11.1) y (11.2) relaciona entre sí las 8 incógnitas

$$\begin{aligned} &r(0), \dot{r}(0), r, \dot{r}, \tau \\ &h, \gamma, s \end{aligned}$$

mediante 5 ecuaciones. Por lo tanto, si tres de ellas se dan como datos, las restantes podrán calcularse a través de (11.1) o de (11.2), siempre que el sistema de ecuaciones resultante sea no singular.

En el caso rectilíneo es $\gamma = 0$, luego las incógnitas son 7; pero también se dispone de una ecuación menos: la ecuación en η .

Puesto que h, γ, s no pueden ser datos, resulta que cada conjunto admisible contendrá, además de $u(0), u, t(0)$, tres valores entre los 5 siguientes:

$$r(0), \dot{r}(0), r, \dot{r}, \tau$$

Esto da lugar a $\binom{5}{3} = 10$ conjuntos admisibles distintos, que se pueden caracterizar del

siguiente modo:

- (1) $\{r(0), \dot{r}(0), r\}$ y $\{r(0), r, \dot{r}\}$
- (2) $\{r(0), \dot{r}(0), \ddot{r}\}$ y $\{\dot{r}(0), r, \dot{r}\}$
- (3) $\{r(0), \dot{r}(0), r\}$ y $\{r, \dot{r}, \tau\}$
- (4) $\{r(0), r, \tau\}$
- (5) $\{\dot{r}(0), \ddot{r}, \tau\}$
- (6) $\{r(0), \dot{r}, \tau\}$ y $\{\dot{r}(0), r, \tau\}$

Debido a la equivalencia entre los sistemas (11.1) y (11.2) aparecen 6 casos distintos de determinación de órbitas. La denominación que adoptaremos para cada uno de ellos y la composición de los conjuntos admisibles de datos se dan a continuación:

Caso	D A T O S			
	Distancias	Velocidades radiales	Direcciones	Instantes de tiempo
PV-P	2	1	2	1
PV-V	1	2	2	1
PV-T	1	1	2	2
P-P-T	2	0	2	2
V-V-T	0	2	2	2
P-V-T	1	1	2	2

III. Existencia y naturaleza de la solución

Este capítulo está dedicado al análisis de la existencia y naturaleza de las órbitas solución, cuando se da un conjunto de datos centrales en dos puntos.

Sucesivamente, son estudiados los 6 casos posibles, detallados en §11, obteniendo condiciones de compatibilidad entre los datos para la existencia de soluciones.

El estudio de los casos PV-P y PV-V, en que sólo se conoce un instante de tiempo, conduce directamente a la resolución de una ecuación de segundo grado.

El análisis de los otros casos se aborda de modo indirecto, llegando a establecer criterios sobre la naturaleza de las órbitas solución, por contraste con las soluciones de tipo parabólico.

12. Caso PV-P

Según se dijo en §11, este problema queda caracterizado por los datos $r_1, \dot{r}_1, u_1, r_2, u_2, t_i$, donde t_i designa uno de los instantes t_1 o t_2 . En cualquier caso utilizaremos las notaciones siguientes:

$$r(0) = r_1, \dot{r}(0) = \dot{r}_1, u(0) = u_1, t(0) = t_1$$

$$r = r_2, u = u_2, t = t_2$$

(1) *Movimiento en un plano*

Si $u(0)$ y u son linealmente independientes, las fórmulas (10.1) determinan el plano orbital mediante el vector \mathbf{x} y definen l unívocamente. El problema se reduce, pues, a calcular h y γ a partir de las ecuaciones

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \quad (12.1)_1$$

$$r(0) [\eta(s/2; h) + \dot{r}(0)] = \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (12.1)_2$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (12.1)_3$$

del sistema (11.1), conociendo μ , l , $r(0)$, $\dot{r}(0)$, r .

Expresando x , y en función de $x(s/2; h)$, $y(s/2; h)$, se obtiene fácilmente la ecuación

$$\frac{r}{y^2(s/2; h)} = r(0) [\eta^2 + 2\dot{r}(0)\eta + 2h] + 2\mu$$

cuyo segundo miembro, teniendo en cuenta (12.1)₃, se puede escribir en la forma

$$r(0) [\eta + \dot{r}(0)]^2 + 2[\mu + hr(0)] - r(0)\dot{r}(0)^2 = r(0) [\eta + \dot{r}(0)]^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)}$$

y entre esta igualdad y (12.1)₂ se obtiene finalmente

$$r r(0) \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2} = \gamma^2 y^2(s/2; h) \quad (12.2)$$

Resulta inmediata la equivalencia entre el sistema de ecuaciones (12.1) y el que se obtiene al sustituir (12.1)₁ por (12.2).

Ahora bien, puesto que $x^2(s/2; h) - 2h y^2(s/2; h) = 1$, de las fórmulas (12.1) y (12.2) se deduce

$$2h = \eta^2 - \frac{1}{y^2(s/2; h)} = \left[-\dot{r}(0) + \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right]^2 - \frac{\gamma^2}{r r(0) \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2}}$$

expresión que, igualada al valor de $2h$ obtenido de (12.1)₃, permite llegar mediante sencillos cálculos a la ecuación

$$\left(\frac{\cos l}{r(0)} - \frac{1}{r} \right) \gamma^2 - [\dot{r}(0) \operatorname{sen} l] \gamma + \mu(1 - \cos l) = 0 \quad (12.3)$$

con γ como única incógnita. El hecho de que sea $\gamma \neq 0$ por tratarse de movimiento no rectilíneo, y $\cos l \neq 1$ porque es

$\mathbf{u}(0) \neq \mathbf{u}$, permite escribir (12.3) en la forma

$$\frac{1}{\gamma^2} - A \frac{1}{\gamma} + B = 0 \quad (12.4)$$

$$\text{con } A = \frac{\dot{r}(0)}{\mu} \operatorname{ctg} \frac{l}{2}, \quad B = \frac{r \cos l - r(0)}{\mu r r(0) (1 - \cos l)}$$

de donde se deduce que:

«En el caso PV-P plano la condición

$$\frac{\dot{r}(0)^2}{2\mu} \cos^2 \frac{l}{2} \geq \frac{\cos l}{r(0)} - \frac{1}{r} \quad (12.5)$$

es necesaria y suficiente para la existencia de soluciones reales.»

En un movimiento circular, caracterizado por los datos $r(0) = r$ y $\dot{r}(0) = 0$, se cumple siempre (12.5) y las soluciones quedan determinadas inmediatamente por la ecuación (12.3), que se convierte en

$$\gamma^2 = \mu r(0) \quad (12.6)$$

Otro caso particularmente sencillo se presenta cuando los datos corresponden a puntos opuestos respecto del centro O de fuerzas, o sea $\mathbf{u}(0) + \mathbf{u} = \mathbf{0}$. Entonces $l = \pi$ y el plano orbital no queda definido. La ecuación (12.3) será entonces

$$\gamma^2 = 2\mu \frac{r r(0)}{r + r(0)} \quad (12.7)$$

Las expresiones (12.6) y (12.7) demuestran que, en ambos casos (movimiento circular y puntos opuestos), existen siempre dos órbitas solución, las cuales poseen los mismos elementos geométricos y dinámicos, pero son recorridas en sentido contrario una de otra.

Observación. — El cálculo de los elementos orbitales $\Omega, I, p, e, \omega, T$, se realizará según quedó explicado en § 10. Pero cuando sea $t = t_2$ el único dato temporal, será necesario determinar $t(0)$ previamente al cálculo de T .

La obtención de $t(0)$ se realizará del siguiente modo: Para movimiento elíptico, se determina $|s|$ de manera única a partir de (12.1)₂ y la condición $|s| < \frac{2\pi}{\rho}$, establecida en § 4. El signo de s se elige de modo que se satisfaga la condición (12.1)₁. En los casos parabólico e hiperbólico se obtiene s directamente de (12.1)₂. En resumen, conocido s , la determinación de $t(0)$ se realiza por la expresión

$$t - t(0) = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

(2) Movimiento rectilíneo

Este caso resulta trivial si los datos son $r(0), \dot{r}(0), \mathbf{u}(0), t(0)$, pues constituyen un conjunto de condiciones iniciales que definen la órbita de manera única y el dato r resulta superfluo.

Pero si es t el dato temporal, hay que resolver el sistema

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \quad (12.8)_1$$

$$t - t(0) = r(0) [y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h}] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (12.8)_2$$

$$\dot{r}(0)^2 = \frac{2h}{r(0)} + 2h \quad (12.8)_3$$

para calcular $t(0)$.

La ecuación (12.8)₁ expresada en $s/2$ y teniendo en cuenta (12.8)₃, conduce a la expresión

$$\frac{r}{y^2(s/2; h)} = r(0) [\eta + \dot{r}(0)]^2$$

que, junto con la relación $\eta^2 - 2h = \frac{1}{y^2(s/2; h)}$, permite escribir

$$[r(0) - r] \eta^2 + 2\dot{r}(0) \dot{r}(0) \eta + 2\mu + 2h[r(0) + r] = 0 \quad (12.9)$$

Esta ecuación tiene siempre soluciones, correspondientes a

$$\eta = \frac{-r(0) \dot{r}(0) \pm r \dot{r}}{r(0) - r}$$

Si la solución es única necesariamente es $\dot{r} = 0$ y el punto P corresponde al de máximo alejamiento del foco (tipo elíptico), o al más cercano en el caso $\mu < 0$.

Cada valor de η define un solo valor de s , y éste un valor de $t(0)$ por la ecuación (12.8)₂.

13. Caso PV-V

Los datos son $r_i, \dot{r}_i, u_i, \dot{r}_2, u_2, t_i$ con $i = 1$ ó 2 , y denotaremos como iniciales los correspondientes al punto $P(0) = P_1$.

(1) *Movimiento en un plano.*

La ecuación

$$r \dot{r} = [\mu + 2hr(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h) \quad (13.1)$$

expresada en $s/2$, teniendo en cuenta (12.2), (12.1)₃ y que $y(s/2; h) \neq 0$ según se dijo en § 4, conduce a

$$\frac{\gamma^2}{r(0) \operatorname{sen}^2 l/2} \dot{r} = 2 \left[-\mu + r(0) \dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)} \right] \eta + r(0) \dot{r}(0) [\eta^2 + 2h] \quad (13.2)$$

Si se sustituyen en (13.2) las expresiones

$$\eta = -\dot{r}(0) + \frac{\gamma}{r(0)^2} \operatorname{ctg} \frac{l}{2}$$

$$2h = \dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} - \frac{2\mu}{r(0)}$$

se obtiene fácilmente

$$(\operatorname{sen} l) \gamma^2 + r(0) [\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}] \gamma - \mu r(0) \operatorname{sen} l = 0 \quad (13.3)$$

Considerando $l \neq \pi$ se tiene la ecuación

$$\gamma^2 - A\gamma - B = 0 \quad (13.4)$$

donde

$$A = r(0) [\dot{r} - \dot{r}(0) \cos l] / \operatorname{sen} l, \quad B = \mu r(0)$$

deduciéndose que

«En el caso PV-V plano con datos $\mathbf{u}(0)$, \mathbf{u} independientes, la condición

$$[\dot{r} - \dot{r}(0) \cos l]^2 + \frac{4\mu}{r(0)} \operatorname{sen}^2 l \geq 0 \quad (13.5)$$

es necesaria y suficiente para la existencia de soluciones reales».

Cuando $\mu > 0$, (13.5) se verifica siempre y (13.4) posee dos raíces γ reales no nulas, para cada una de las cuales se obtiene una órbita solución. Sus elementos ordinarios $\Omega, I, p, e, \omega, T$, se calculan tal como se expuso en § 10, teniendo en cuenta la observación de § 12 sobre el cálculo de $t(0)$ cuando solamente se conoce t .

El caso de movimiento circular está determinado inmediatamente por $\dot{r}(0) = \dot{r} = 0$ y $\gamma^2 = \mu r(0)$.

Si los datos son medidos en puntos opuestos ($l = \pi$), la ecuación (13.3) implica la condición $\dot{r}(0) + \dot{r} = 0$ de compatibilidad entre los datos. Satisfecha esta condición, las soluciones vienen dadas por las ternas de números reales (h, γ, s) relacionados mediante las expresiones

$$\eta(s/2; h) = -\dot{r}(0) \quad (13.6)_1$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (13.6)_2$$

En efecto (13.6)₁ procede de (12.1)₂, y la condición de compatibilidad $\dot{r}(0) + \dot{r} = 0$ reduce la ecuación (13.1) a la (13.6)₂. Por consiguiente, para puntos opuestos, si

$$\dot{r}(0) + \dot{r} = 0 \quad \text{hay infinitas soluciones.}$$

$$\dot{r}(0) + \dot{r} \neq 0 \quad \text{no existe solución}$$

(2) Movimiento rectilíneo.

Si se conoce $t(0) = t_1$, los datos $r(0), \dot{r}(0), \mathbf{u}(0), t(0)$, definen una sola órbita solución y \dot{r} no es necesario.

Si el instante conocido es $t = t_2$, el cálculo se conduce como sigue:

h se calcula por (12.8)₃ y r mediante la relación

$$\dot{r}^2 = \frac{2\mu}{r} + 2h$$

De este modo, se puede utilizar (12.9) para discutir la existencia y valor de las soluciones, remitiéndonos a lo dicho en § 12. (2). El valor de $t(0)$ se obtienen de modo análogo a como se hizo allí.

Conocidos h y r , de la ecuación (12.9) se calcula η , que determina s sin ambigüedad cuando $h \geq 0$ y $|s|$ si $h < 0$.

La ecuación (13.1) discriminará el signo de s en el caso elíptico, y, finalmente, $t(0)$ es calculable mediante la ecuación (12.8)₂.

14. Caso PV-T

Se supone que en un punto P_1 se conocen los datos centrales r_1 , \dot{r}_1 , \mathbf{u}_1 , t_1 , y en otro punto P_2 el vector direccional \mathbf{u}_2 y el instante de paso t_2 . La notación que utilizaremos será $r(0) = r_1$, $\dot{r}(0) = \dot{r}_1$, $\mathbf{u}(0) = \mathbf{u}_1$, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_2$, $\tau = t - t(0) = t_2 - t_1$.

Dado que el movimiento rectilíneo resulta trivial, en este caso, estudiaremos exclusivamente el problema general (órbitas planas), consistente en determinar h y γ a partir de las ecuaciones

$$\tau = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (14.1)_1$$

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (14.1)_2$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (14.1)_3$$

donde son conocidos los valores μ , l , $r(0)$, $\dot{r}(0)$, τ .

En los casos PV-V (§ 12) y PV-V (§ 13) se redujo el problema a la resolución de una ecuación de segundo grado. En el presente caso un intento análogo sería inútil, pues, aunque se obtuviese una ecuación con una sola incógnita, la dependencia funcional sería tan complicada que el análisis sobre existencia y naturaleza de soluciones resultaría inabordable. Este inconveniente es debido a la presencia de la ecuación (14.1)₁, que depende de sus argumentos s y h explícita e implícitamente, a través de las funciones $x(s; h)$ e $y(s; h)$, teniendo por ello una estructura bastante compleja. Por esta razón, en el presente y sucesivos casos de determinación de órbitas nos vemos obligados a abordar el problema de modo indirecto.

Nota preliminar. — Teniendo en cuenta que $\gamma \neq 0$, de la ecuación (14.1)₃ se deduce la condición necesaria.

$$\frac{2\mu}{r(0)} + 2h - \dot{r}(0)^2 > 0,$$

de donde surge una primera discriminación de las posibles soluciones:

(1) Cuando $\dot{r}(0)^2 - \frac{2\mu}{r(0)} \geq 0$ necesariamente es $h > 0$, y solamente puede existir solución hiperbólica. En estas circunstancias, las ecuaciones (14.1) son las correspondientes del sistema (5.6).

(2) Si se cumple $\dot{r}(0)^2 - \frac{2\mu}{r(0)} < 0$, en principio es admisible cualquier tipo de órbita. En adelante supondremos que los datos satisfacen esta condición, y estudiaremos propiedades que nos permitan decidir la naturaleza de la órbita solución.

Soluciones parabólicas. — Cuando $h \rightarrow 0$, el sistema de ecuaciones (14.1) se convierte en el siguiente

$$\tau = r(0) \left[s + \dot{r}(0) \frac{s^2}{2} \right] + \mu \frac{s^3}{6} \quad (14.2)_1$$

$$\frac{2}{s} + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (14.2)_2$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} \quad (14.2)_3$$

que ha de ser satisfecho por toda solución parabólica. Un análisis de este sistema conduce a enunciar la

Proposición 14.1. — Solamente puede existir una solución parabólica en el caso *PV-T*. Las restantes soluciones habrán de ser elípticas e hiperbólicas.

Para probar esta proposición veamos en primer lugar que la ecuación (14.2)₁, tiene siempre solución real única. En efecto, sus soluciones son las de la ecuación

$$s^3 + P s^2 + Q s + R = 0$$

donde $P = 3 r(0) \dot{r}(0)/\mu$, $Q = 6 r(0)/\mu$, $R = -6 \tau/\mu$. Las tres raíces de esta ecuación vienen dadas por $s_i = Z_i - P/3$ ($i = 1, 2, 3$), siendo Z_i las soluciones de la ecuación

$$Z^3 + a Z + b = 0$$

donde $a = (3Q - P^2)/3$

$$b = (2P^3 - 9PQ + 27R)/27.$$

Cuando $\Delta = (a/3)^3 + (b/27)^2 > 0$, hay una raíz real y dos complejas. Si $\Delta \leq 0$ el número de raíces reales distintas es dos o tres. En nuestro caso, calculando

$$\begin{aligned} a/3 = Q/3 - (P/3)^2 &= \frac{2r(0)}{\mu} - \left[\frac{r(0)\dot{r}(0)^2}{\mu} \right] = \\ &= \left[\frac{r(0)}{\mu} \right]^2 \left[\frac{2\mu}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 \right] \end{aligned}$$

y considerando la hipótesis (2) anterior resulta $\Delta > 0$, con lo cual queda asegurada la unicidad de la solución real para la ecuación (14.2)₁, y demostrada la proposición 14.1.

Pero que sea s la única solución real de (14.2)₁ no permite asegurar que dicho valor corresponde a una solución parabólica del caso *PV-T*. Recordemos que ha de verificarse la condición (4.9)

$$\text{signo de } s = \text{signo de } \tau$$

y, además, al valor de s ha de resultar compatible con las ecuaciones (14.2)₂ y (14.2)₃.

En resumen, la determinación de soluciones parabólicas en este caso, se llevará a cabo del modo siguiente: la ecuación (14.2)₃ nos da dos valores para γ , que sustituidos en (14.2)₂ permiten calcular dos valores distintos para s , uno de los cuales, a lo sumo, coincidirá con la solución única de la ecuación (14.2)₁. Además, la solución s del sistema (14.2) ha de tener el mismo signo que τ .

Las funciones $z(s; h)$ y $w(s; h)$. — Introduciremos las funciones

$$z(s; h) = \eta(s/2; h) + \dot{r}(0) \quad (14.3)$$

$$w(s; h) = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (14.4)$$

que, en el caso parabólico, toman la forma

$$z(s; 0) = 2/s + \dot{r}(0) \quad (14.5)$$

$$w(s; 0) = r(0) \left[s + \dot{r}(0) \frac{s^2}{2} \right] + \mu \frac{s^3}{6} \quad (14.6)$$

La relación entre las funciones $z(s; h)$ y $z(s; 0)$ por una parte, y las $w(s; h)$ y $w(s; 0)$ por otra, se pone de manifiesto en la siguiente

Proposición 14.2.

$$\begin{aligned} (a) \quad & \text{signo} [z(s; h) - z(s; 0)] = \text{signo}(h s) \\ (b) \quad & \text{signo} [w(s; h) - w(s; 0)] = \text{signo}(h s) \end{aligned} \quad (14.7)$$

Demostración.

(a) Aplicando las fórmulas (7.8) a las funciones $v_0(s/2; h) = x(s/2; h)$ y $v_1(s/2; h) = y(s/2; h)$, se escribe inmediatamente

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial h} &= \frac{s}{2} \left[1 - \frac{x^2(s/2; h)}{2h y^2(s/2; h)} \right] + \frac{1}{2h} \eta(s/2; h) = \\ &= \frac{1}{2h} \left[\eta(s/2; h) - \frac{s}{2 y^2(s/2; h)} \right] \end{aligned}$$

y de aquí

$$2 y^2(s/2; h) \frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

deduciéndose que

$$\text{signo } 2h \frac{\partial \eta}{\partial h} = \text{signo} [y(s; h) - s] \quad (14.8)$$

Por otra parte, denotando como siempre $\rho = \sqrt{|zn|}$, en el caso elíptico tenemos $y(s; h) - s = s \left[\frac{\text{sen } \rho s}{\rho s} - 1 \right]$ y dentro del intervalo de valores $0 < |\rho s| < 2\pi$ es $\frac{\text{sen } \rho s}{\rho s} < 1$.

Análogamente, en el movimiento hiperbólico es $y(s; h) - s = s \left[\frac{s h \rho s}{\rho s} - 1 \right]$ con $\frac{s h \rho s}{\rho s} > 1$ para cada $s \neq 0$. En ambos casos es

$$\text{signo} [y(s; h) - s] = \text{signo}(h s) \quad (14.9)$$

De acuerdo con la fórmula de los incrementos finitos $z(s; h) - z(s; 0) = h \frac{\partial \eta(s; \theta h)}{\partial h}$ [$0 < \theta < 1$] válida para todo $s \neq 0$, y teniendo en cuenta que según (14.8)

y (14.9), $\frac{\partial \eta(s/2; h)}{\partial h}$ tiene el mismo signo que s cualquiera que sea h , se deduce

$$\text{signo } [z(s; h) - z(s; 0)] = \text{signo } \left[h \frac{\partial \eta(s/2; \theta h)}{\partial h} \right] = \text{signo } (h s)$$

(b) Utilizando para $w(s; h)$ la notación de las funciones v_n (ver § 7) se tiene

$$w(s; h) = r(0) [v_1(s; h) + \dot{r}(0) v_2(s; h)] + \mu v_3(s; h)$$

y la fórmula (7.5) permite escribir

$$w(s; h) - w(s; 0) = 2h [r(0) v_3(s; h) + r(0) \dot{r}(0) v_4(s; h) + \mu v_5(s; h)]$$

Por otra parte, según hemos visto en (7.6), la propiedad integral

$$v_{n+1}(s; h) = \int_0^s v_n(\zeta; h) d\zeta \quad (n \geq 0)$$

asegura que

$$\begin{aligned} w(s; h) - w(s; 0) &= 2h \int_0^s \left[\int_0^\zeta \{ r(0) v_1(\sigma; h) + r(0) \dot{r}(0) v_2(\sigma; h) + \right. \\ &\quad \left. + \mu v_3(\sigma; h) \} d\sigma \right] d\zeta = 2h \int_0^s \left[\int_0^\zeta w(\sigma; h) d\sigma \right] d\zeta \end{aligned} \quad (14.10)$$

Ahora bien, para valores iniciales fijos $r(0)$, $\dot{r}(0)$, la función $w(s; h)$ coincide con la función $\tau = \tau(s; h)$, por lo cual

$$\text{signo } w(s; h) = \text{signo } \tau(s; h) = \text{signo } s$$

y la integral

$$W(s; h) = \int_0^s w(\sigma; h) d\sigma > 0$$

cualesquiera sean s y h . Entonces,

$$\text{signo } \int_0^s W(\zeta; h) d\zeta = \text{signo } s,$$

con lo cual (14.10) implica (b).

Compatibilidad de los datos y naturaleza de las soluciones

Representando conjuntamente $z(s; 0)$ y $w(s; 0)$ en función de s , cualquiera que sea el sistema de unidades adoptado, se obtienen curvas de los tipos representados en las figuras 14.1, 14.2, 14.3, cuando es $\mu > 0$.

En estas curvas nos interesa resaltar:

1.º Que la asíntota horizontal de la curva $z = z(s; 0)$ separa la región de movimiento elíptico con

$$0 < |\rho s| < \pi \text{ de aquella en que } \pi < |\rho s| < 2\pi.$$

2.º Que la curva $w = w(s; 0)$ es creciente para todo s y tiene un punto de inflexión en $s = -r(0)\dot{r}(0)/\mu$, en el cual la tangente tiene pendiente

$$\frac{r(0)^2}{2\mu} \left[\frac{2\mu}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 \right]$$

positiva. Dicho punto de inflexión corresponde al periastro.

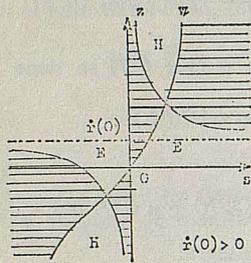


FIG. 14.1

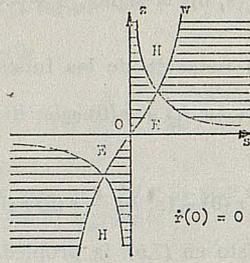


FIG. 14.2

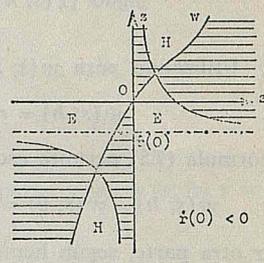


FIG. 14.3

Además, cada una de las curvas $z = z(s; 0)$ y $w = w(s; 0)$ divide al plano en regiones, las cuales quedan clasificadas como elípticas o hiperbólicas mediante la proposición 2. Aquellas regiones que aparezcan rayadas en las figuras adjuntas son inadmisibles, pues corresponden a movimiento elíptico según una de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$ y a movimiento hiperbólico según la otra.

La frontera de tales regiones, constituida por las curvas $z = z(s; 0)$ y $w = w(s; 0)$ es accesible, pero sólo mediante soluciones parabólicas. Las regiones señaladas con E corresponden a órbitas elípticas y las denotadas H a las hiperbólicas.

Una particularidad que resulta evidente es el hecho de que las curvas $z = z(s; 0)$ y $w = w(s; 0)$ tienen siempre como intersección dos puntos: uno corresponde a un valor positivo de s , y el otro tiene $s < 0$. Lo cual se debe a que la función $z(s; 0)$ es decreciente en cada punto, y $w(s; 0)$ es creciente y pasa por el origen.

Ahora bien, puesto que el dato τ impone la condición $\text{signo } s = \text{signo } \tau$, consideraremos únicamente el punto intersección de z y w para el cual la abscisa s tenga el mismo signo que τ . A dicho punto lo denominaremos *punto crítico* y con (s_c, z_c) denotaremos sus coordenadas cartesianas en el plano, caracterizadas por la propiedad $z_c = z(s_c, 0) = w(s_c, 0)$.

Para resumir las consideraciones anteriores y las propiedades contenidas en las proposiciones 1 y 2, si h, γ, s definen una órbita solución del caso PV-T, es decir satisfacen el sistema (14.1), se tiene el siguiente cuadro de distribución de las soluciones:

	$w(s; h) < z_c$	$w(s; h) = z_c$	$w(s; h) > z_c$
$z(s; h) < z_c$	Si existe solución es: elíptica ($s_c > 0$), hiperbólica ($s_c < 0$).	No existe solución.	Si existe solución es parabólica.
$z(s; h) = z_c$	No existe solución.	Existe solución parabólica.	No existe solución.
$z(s; h) > z_c$	Si existe solución es parabólica.	No existe solución.	Si existe solución es: elíptica ($s_c < 0$), hiperbólica ($s_c > 0$).

TABLA 14.1

Determinación del punto crítico

Los valores s_c que satisfacen la condición característica del punto crítico $z(s_c; 0) = w(s_c; 0)$, son las soluciones de la ecuación

$$2/s + \dot{r}(0) = r(0) [s + \dot{r}(0) s^2/2] + \mu s^3/6 \quad (14.11)$$

o su equivalente

$$s^4 + A s^3 + B s^2 + C s + D = 0 \quad (14.12)$$

donde

$$A = 3 r(0) \dot{r}(0)/\mu$$

$$B = 6 r(0)/\mu$$

$$C = -6 \dot{r}(0)/\mu$$

$$D = -12/\mu$$

El cambio de variable $s = x + h$ transforma la ecuación (14.12) en

$$x^4 + P x^2 + Q x + R = 0 \quad (14.13)$$

donde los coeficientes vienen dados por

$$P = 6 h^2 + 3 A h + B$$

$$Q = 4 h^3 + 3 A h^2 + 2 B h + C$$

$$R = h^4 + A h^3 + B h^2 + C h + D$$

$$h = -A/4$$

Como es sabido, las raíces de la ecuación (14.13) son los valores $x = (u + v + w)/2$ que satisfacen la condición $u v w = -Q$, siendo u^2, v^2, w^2 las tres soluciones de la ecuación resolvente

$$y^3 + 2 P y^2 + (P^2 - 4 R) y - Q^2 = 0 \quad (14.14)$$

Mediante el cambio de variable

$$y = \zeta - 2 P/3 \quad (14.15)$$

esta ecuación toma la forma

$$\zeta^3 + a \zeta + b = 0 \quad (14.16)$$

donde

$$a = [3(P^2 - 4R) - 4P^2]/3$$

$$b = [16P^3 - 18P(P^2 - 4R) - 27Q^2]/27$$

Según se expuso en el apartado anterior, las propiedades de las funciones $z(s; 0)$, $w(s; 0)$ permiten asegurar la existencia de dos raíces reales para la ecuación (14.11), una positiva y otra negativa. Por ello, el cambio de variable $s = x + h$ implica la existencia de dos soluciones reales para (14.13), lo que equivale a que la resolvente cúbica (14.14) posea una raíz real positiva y dos complejas. En fin, el cambio (14.15) nos dice que esto es equivalente a que

$$\Delta = (a/3)^3 + (b/2)^2 > 0$$

y (14.16) posea una raíz real y dos complejas.

En consecuencia, el punto crítico (s_c, z_c) se determinará del siguiente modo

$$\zeta = \sqrt[3]{-\frac{b}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{b}{2} - \sqrt{\Delta}}$$

$$y = \zeta - 2P/3$$

A partir de esta solución real y , se calcularán fácilmente las otras dos soluciones y_1, \bar{y}_1 (complejas conjugadas) de (14.14), y así se dispone de las cantidades $u^2 = y, v^2 = y_1, w^2 = \bar{y}_1$. Los valores que cumplan la condición $u v w = -Q$, servirán para obtener dos números reales $x = (u + v + w)/2$, que determinarán dos soluciones $s_c = x + h$. Se elige aquella para la cual es signo $s_c = \text{signo } \tau$.

15. Caso P-P-T

En este caso, resuelto por Gauss [24] y [25], el conjunto de datos está constituido por vectores de posición y sus respectivos instantes de tiempo, es decir: $r_1, u_1, t_1; r_2, u_2, t_2$. Puesto que en ambos puntos los datos son de la misma naturaleza, elegiremos $t(0) = \min\{t_1, t_2\}$. De este modo, y sin pérdida de generalidad, será $\tau = t - t(0)$ positivo.

Para la resolución del problema se dispone de las cuatro ecuaciones siguientes:

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \quad (15.1)_1$$

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (15.1)_2$$

$$\tau = r(0) [y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h}] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (15.1)_3$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (15.1)_4$$

con las incógnitas $h, \gamma, s, \dot{r}(0)$.

Eliminación de $\dot{r}(0)$.

Con objeto de reducir la complejidad del sistema de ecuaciones a resolver, sustituiremos (15.1) por el siguiente sistema equivalente

$$r r(0) \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2} = \gamma^2 y^2(s/2; h) \quad (15.2)_1$$

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (15.2)_2$$

$$\tau = 2\gamma y^2(s/2; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (15.2)_3$$

$$r + r(0) = \gamma y(s; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} + 2\mu y^2(s/2; h) \quad (15.2)_4$$

el cual contiene tres ecuaciones en las que no aparece la incógnita $\dot{r}(0)$. Conocida una solución h, γ, s que satisfaga dichas tres ecuaciones, por sustitución en (15.2)₂ se encuentra $\dot{r}(0)$ de manera unívoca. Vamos a justificar ahora la equivalencia entre los sistemas (15.1) y (15.2).

Como ya se vio al estudiar el caso PV-P, el sistema formado por las ecuaciones (15.1)₁ y (15.1)₂ es equivalente al constituido por (15.2)₁, (15.2)₂ y (15.1)₄. De modo análogo, expresando los dos primeros términos de (15.1)₃ en función de $s/2$, se obtiene

$$\tau = 2r(0) [\eta(s/2; h) + \dot{r}(0)] y^2(s/2; h) + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

de donde se deduce inmediatamente la equivalencia entre el sistema (15.1) y el formado por las ecuaciones (15.2)₁, (15.2)₂, (15.2)₃ y (15.1)₄.

Con esto, poniendo (15.1)₁ en función de $s/2$, se halla con facilidad la expresión

$$r + r(0) = r(0) [\eta(s/2; h) + \dot{r}(0)] y(s; h) + 2\mu y^2(s/2; h) \quad (15.3)$$

en virtud de la cual resulta inmediato que el sistema (15.1) implica (15.2).

Recíprocamente, el sistema (15.2) implica (15.2)₁, (15.2)₂, (15.2)₃ y (15.1)₄, y este sistema equivale a (15.1). En efecto (15.2)₄, con ayuda de (15.2)₂, implica (15.3); en virtud de algunas propiedades de las funciones $x(s; h)$, $y(s; h)$, (15.3) se reduce a (15.1)₁, y ésta se convierte en

$$\frac{r}{y^2(s/2; h)} = r(0) [\eta + \dot{r}(0)]^2 + 2[\mu + hr(0)] - r(0) \dot{r}(0)^2 \quad (15.4)$$

Finalmente (15.4) implica (15.1)₄ a través de (15.2)₁ y (15.2)₂. Es decir, de (15.2)₁ se obtiene (15.1)₄.

Además, el sistema (15.2) puede adoptar una forma más apropiada al estudio de nuestro problema, deduciendo de (15.2)₁ y (15.2)₃ la ecuación

$$\frac{y(s; h) - s}{2h} = \frac{1}{\mu} \left[\tau - \frac{rr(0)}{\gamma} \operatorname{sen} l \right] \quad (15.5)$$

y de (15.2)₁ la igualdad

$$\frac{1}{y(s/2; h)} = \frac{|\gamma|}{\sqrt{rr(0)}} \frac{1}{\operatorname{sen} l/2} \quad (15.6)$$

Sustituyendo esta expresión en (15.2)₄ se obtiene fácilmente

$$x(s/2; h) = \frac{\gamma}{|\gamma| \cos l/2} \frac{1}{2\sqrt{rr(0)}} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \mu \sqrt{rr(0)} \left(\frac{\operatorname{sen} l/2}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (15.7)$$

Soluciones parabólicas. — El sistema constituido por las ecuaciones (15.6), (15.5) y (15.7) se escribe, para el caso parabólico, en la forma

$$\frac{1}{s} = \frac{|\gamma|}{2\sqrt{rr(0)}} \frac{1}{\operatorname{sen} l/2} \quad (15.8)_1$$

$$s^3 = \frac{6}{\mu} \left[\tau - \frac{rr(0)}{\gamma} \operatorname{sen} l \right] \quad (15.8)_2$$

$$1 = \frac{\gamma}{|\gamma| \cos l/2} \frac{1}{2\sqrt{rr(0)}} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \mu \sqrt{rr(0)} \left(\frac{\operatorname{sen} l/2}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (15.8)_3$$

Puede observarse que el sistema (15.8) presenta una estructura análoga al (14.2) de soluciones parabólicas en el caso PV-T. En efecto, la ecuación (15.8)₃ permite determinar valores de γ , que sustituidos en las ecuaciones (15.8)₁ y (15.8)₂ conducirán al establecimiento de una condición de compatibilidad para la existencia de solución parabólica, y a la determinación de ésta.

De la ecuación (15.8)₃ se deduce la expresión

$$\left(\frac{\text{sen } l/2}{\gamma} \right)^2 = \frac{1}{\mu \sqrt{r r(0)}} \left[\frac{r + r(0)}{2 \sqrt{r r(0)}} - \frac{\gamma}{|\gamma|} \cos l/2 \right] \quad (15.9)$$

cuyo segundo miembro es siempre positivo, cualesquiera que sean los datos, ya que

$$\frac{r + r(0)}{2 \sqrt{r r(0)}} \geq 1 \geq \cos l/2$$

Por consiguiente, a partir de (15.9) se obtienen dos valores para γ , que sustituidos en la ecuación (15.8)₁ conducen al cálculo de los dos valores para s . Cada uno de éstos, que sea compatible con la ecuación (15.8)₂, da una solución parabólica del problema, supuesto que

$$\text{signo } s = \text{signo } \tau$$

es decir, si $s > 0$.

Un análisis detenido del sistema (15.8) nos permitirá deducir la siguiente

Proposición 15.1.

(1) La condición

$$\tau = r r(0) \left[\frac{4}{3} \alpha + 1 \right] m \quad (15.10)_1$$

donde

$$\alpha = \frac{r + r(0)}{2 \sqrt{r r(0)}} - \cos l/2$$

$$m = \left[\frac{\alpha}{\mu \sqrt{r r(0)}} \right]^{1/2}$$

es necesaria y suficiente para la existencia de una solución parabólica con $\gamma > 0$ y dada por

$$s = 2 \sqrt{r r(0)} m$$

$$\gamma = \frac{\text{sen } l/2}{m}$$

(2) La condición

$$\tau = r r(0) \left[\frac{4}{3} \beta - 1 \right] n \quad (15.10)_2$$

donde

$$\beta = \frac{r + r(0)}{2 \sqrt{r r(0)}} + \cos l/2$$

$$n = \left[\frac{\beta}{\mu \sqrt{r r(0)}} \right]^{1/2}$$

es necesaria y suficiente para la existencia de una solución parabólica con $\gamma > 0$, y dada por

$$s = 2 \sqrt{rr(0)} n$$

$$\gamma = -\frac{\text{sen } l/2}{n}$$

(3) Para un conjunto de datos $\mu, r(0), r, l$ pueden existir dos soluciones parabólicas distintas.

La demostración de (1) y (2) es análoga. En efecto, para $\gamma > 0$ sustituyendo $m = (\text{sen } l/2)/\gamma$ en (15.8) se obtiene $s = \sqrt{rr(0)} m$, que ha de cumplir la ecuación (15.8), esto es

$$s^3 = 8 [rr(0)]^{3/2} m^3 = 6 [\tau - rr(0) m]/\mu$$

De aquí se deduce, haciendo operaciones, la condición

$$\tau = rr(0) \left[\frac{4}{3} \alpha + 1 \right] m$$

necesaria y suficiente para que haya solución parabólica con $\gamma > 0$.

Análogamente, para $\gamma < 0$, al poner $n = -\frac{\text{sen } l/2}{\gamma}$ en (15.8) se encuentra $s = 2 \sqrt{rr(0)} n$, y de ahí se deduce la condición

$$s^3 = 8 [rr(0)]^{3/2} n^3 = 6 [\tau + rr(0) n]/\mu$$

o sea

$$\tau = rr(0) \left[\frac{4}{3} \beta - 1 \right] n$$

En particular, cuando es $l = \pi$ (puntos opuestos) resulta $\alpha = \beta, m = n$, y las condiciones (15.10)₁ y (15.10)₂ se excluyen mutuamente. Así, para puntos opuestos existe, a lo sumo, una solución parabólica.

La existencia simultánea de dos órbitas parabólicas, una con $\gamma > 0$ y la otra con $\gamma < 0$, correspondientes a un mismo conjunto de datos, exige que

$$rr(0) \left[\frac{4}{3} \alpha + 1 \right] m = \tau = rr(0) \left[\frac{4}{3} \beta - 1 \right] n$$

o bien

$$\left[\frac{4}{3} \alpha + 1 \right] \alpha = \left[\frac{4}{3} \beta - 1 \right] \beta$$

Entonces, designando con $p = \frac{r + r(0)}{2 \sqrt{rr(0)}}$, $q = \cos \frac{l}{2}$ ($l \neq \pi$) después de algunas sim-

plificaciones se llega a la ecuación

$$3 p^2 (1 - 2 q) = 2 q \left(q - \frac{3}{4} \right)^2$$

Ahora bien, puesto que es $p \geq 1$, $0 < q < 1$, se deducen las condiciones necesarias siguientes

$$1 - 2q > 0 \tag{15.11}_1$$

$$2q \left(q - \frac{3}{4} \right)^2 \geq 3(1 - 2q) \tag{15.11}_2$$

La primera implica que $0 < q < \frac{1}{2}$ y la segunda que

$$f(q) = q^3 - \frac{3}{2}q^2 + \frac{57}{16}q - \frac{3}{2} \geq 0$$

Se comprueba sin dificultad que $f(q)$ es creciente para cada q y que $f(0) < 0$, $f(\frac{1}{2}) > 0$, luego existe un solo valor q_0 tal que $0 < q_0 < \frac{1}{2}$ para el cual $f(q_0) = 0$, mientras que todos los puntos del intervalo $[q_0, \frac{1}{2}]$ satisfacen las condiciones (15.11).

Las funciones $z(s; h)$ y $w(s; h)$. — De modo parecido a como vimos en § 14, introduciremos las funciones

$$z(s; h) = \frac{1}{2y(s/2; h)} \tag{15.12}$$

$$w(s; h) = 6 \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

que en el caso parabólico serán

$$z(s; 0) = \frac{1}{s} \tag{15.13}$$

$$w(s; 0) = s^3$$

En la proposición siguiente se enuncian las relaciones más interesantes entre estas funciones

Proposición 15.2. — Cualquiera que sea h y para valores positivos de s :

(1) $z(s; h) > 0, w(s; h) > 0$

(2) $\text{signo} [z(s; h) - z(s; 0)] \neq \text{signo } h$ (15.14)

(3) $\text{signo} [w(s; h) - w(s; 0)] = \text{signo } h$ (15.15)

(4) La variación de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$ con respecto a cada uno de sus argumentos es:

$$z(s; h) \text{ con respecto a } s \text{ en el caso } \begin{cases} \text{elíptico} \begin{cases} \text{creciente si } \pi < \rho s < 2\pi \\ \text{decreciente si } 0 < \rho s < \pi \end{cases} \\ \text{hiperbólico, decreciente.} \end{cases} \tag{15.16}$$

$$z(s; h) \text{ con respecto a } \rho \text{ en el caso } \begin{cases} \text{elíptico, creciente} \\ \text{hiperbólico, decreciente} \end{cases} \tag{15.17}$$

SISTEMATIZACION DEL CALCULO DE ORBITAS

$$w(s; h) \text{ con respecto a } s \text{ en el caso } \begin{cases} \text{elíptico, creciente} \\ \text{hiperbólico, creciente} \end{cases} \quad (15.18)$$

$$w(s; h) \text{ con respecto a } \rho \text{ en el caso } \begin{cases} \text{elíptico, decreciente} \\ \text{hiperbólico, creciente} \end{cases} \quad (15.19)$$

La propiedad (1) es inmediata. En efecto, teniendo en cuenta las propiedades

$$y(s/2; h) = \begin{cases} \frac{s}{2} \left[\frac{\text{sen } \rho s/2}{\rho s/2} \right] & \text{para } h < 0 \\ \frac{s}{2} & \text{para } h = 0 \\ \frac{s}{2} \left[\frac{\text{sh } \rho s/2}{\rho s/2} \right] & \text{para } h > 0 \end{cases}$$

$$\frac{\text{sen } \rho s/2}{\rho s/2} > 0 \quad \text{si } 0 < |\rho s| < 2\pi$$

$$\frac{\text{sh } \rho s/2}{\rho s/2} > 0 \quad \text{cualquiera que sea } \rho s \neq 0,$$

y de acuerdo con (15.12) se obtiene $z(s; h) > 0 \forall h, \forall s > 0$.

Por otra parte, para la función $w(s; h)$, tenemos

$$w(s; h) = \begin{cases} 6[\rho s - \text{sen } \rho s]/\rho^3 & \text{para } h < 0 \\ s^3 & \text{para } h = 0 \\ 6[\text{sh } \rho s - \rho s]/\rho^3 & \text{para } h > 0 \end{cases}$$

$$\rho s > \text{sen } \rho s \quad \forall 0 < |\rho s| < 2\pi$$

$$\text{sh } \rho s - \rho s = \sum_{k \geq 0} \frac{(\rho s)^{2k+1}}{(2k+1)!} > 0 \quad \forall \rho s > 0$$

de donde se obtiene directamente $w(s; h) > 0, \forall h, \forall s > 0$.

Para demostrar la propiedad (2), distingamos entre los casos elíptico e hiperbólico. Así, cuando $h < 0$ se tiene

$$z(s; h) - z(s; 0) = \frac{1}{s} \left[\frac{\rho s/2}{\text{sen } \rho s/2} - 1 \right]$$

y como el intervalo de variación de s es $(0, 2\pi)$, resulta $\frac{\rho s/2}{\text{sen } \rho s/2} > 1$, de donde (15.14).

Del mismo modo, para $h > 0$ es

$$z(s; h) - z(s; 0) = \frac{1}{s} \left[\frac{\rho s/2}{\text{sh } \rho s/2} - 1 \right]$$

y basta observar que $\rho s/2 < \text{sh } \rho s/2, \forall \rho s > 0$ para deducir la validez de (15.14) en este caso.

La propiedad (7.5) nos permite escribir

$$w(s; h) - w(s; 0) = 6 [v_3(s; h) - v_3(s; 0)] = 12 h v_5(s; h).$$

Por tanto, basta comprobar que es $v_2(s; h) > 0, \forall s > 0, \forall h$ para obtener

$$v_{n+1}(s; h) = \int_0^s v_n(\zeta; h) d\zeta > 0, \quad \forall s > 0$$

con $n = 2, 3, 4$, lo que demuestra (15.15).

La propiedad (15.16) resulta evidente, puesto que

$$\frac{\partial z(s; h) < 0}{\partial s} = \frac{(\rho/2)^2 \cos \rho s/2}{\text{sen}^2 \rho s/2} \left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ si } 0 < \rho s < \pi \\ > 0 \text{ si } \pi < \rho s < 2\pi \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial z(s; h > 0)}{\partial s} = \frac{(\rho/2)^2 \text{ch } \rho s/2}{\text{sh}^2 \rho s/2} < 0$$

En caso elíptico (15.17) se comprueba sin más que calcular

$$\frac{\partial z(s; h < 0)}{\partial \rho} = \frac{\text{sen } \rho s/2 - (\rho s/2) \cos \rho s/2}{2 \text{sen}^2 \rho s/2}$$

y considerar que la función $f(x) = \text{sen } x - x \cos x$ es positiva para $x \in (0, \pi)$, ya que su derivada es $\frac{df(x)}{dx} = x \text{sen } x > 0$ (luego f creciente) y $f(0) = 0$.

Análogamente,

$$\frac{\partial z(s; h > 0)}{\partial \rho} = \frac{\text{sh } \rho s/2 - (\rho s/2) \text{ch } \rho s/2}{2 \text{sen}^2 \rho s/2}$$

y la función $g(x) = \text{sh } x - x \text{ch } x$ para $x > 0$ es negativa, puesto que $\frac{dg(x)}{dx} = -x \text{sh } x < 0$ (luego g decreciente) y $g(0) = 0$.

La variación de $w(s; h)$ con respecto a s se deduce calculando las derivadas siguientes:

$$\frac{\partial w(s; h < 0)}{\partial s} = 6 \frac{1 - \cos \rho s}{\rho^2} > 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial w(s; h > 0)}{\partial s} = 6 \frac{\text{ch } \rho s - 1}{\rho^2} > 0$$

Finalmente, veamos que $w(s; h)$ varía con respecto a ρ según (15.19).

Teniendo en cuenta (7.8), se tiene

$$\frac{\partial w(s; h < 0)}{\partial h} = 6 \frac{\partial v_3(s; h < 0)}{\partial h} = \frac{6}{2h} [s v_2(s; h < 0) - 3 v_3(s; h < 0)] = -\frac{6}{\rho^5} f(\rho s),$$

donde la función $f(x) = 3 \text{sen } x - x \cos x - 2x$ (con $0 < x < 2\pi$) es negativa. En efecto,

$$\frac{df(x)}{dx} = 4 \text{sen}^2 \frac{x}{2} \left[\frac{x}{2} \text{ctg } \frac{x}{2} - 1 \right]$$

sólo se anula en $x = 0$, y por lo tanto la función $f(x)$ no posee en $(0, 2\pi)$ extremos relacionados. Así, los extremos absolutos se encontrarán en los extremos del intervalo $f(0) = 0$ (máximo), $f(2\pi) = -6\pi$ (mínimo), con lo cual $f(x) < 0$ para $x \in (0, 2\pi)$. Además, de $2h = -\rho^2$, se deduce que

$$\frac{\partial w(s; h < 0)}{\partial \rho} = \frac{6}{\rho^4} f(\rho s) < 0 \quad (0 < \rho s < 2\pi)$$

Para hipérbola es, según (7.2) y con $\zeta = \rho s > 0$,

$$\frac{\partial w(s; h > 0)}{\partial \rho} = \frac{\partial w}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} = 6 s^4 \sum_{k \geq 1} \frac{2k}{(2k+n)!} \zeta^{2k-1} > 0$$

Compatibilidad de los datos y naturaleza de las soluciones.

La propiedad (1) de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$, contenidas en la proposición (15.2), junto con la condición signo $s = \text{signo } \tau$, nos permite deducir que las curvas $z = z(s; h)$, $w(s; h)$ estarán situadas en el primer cuadrante.

Con esto, teniendo en cuenta (15.14) y (15.15), la representación de las curvas $z = z(s; 0)$, $w(s; 0)$ ofrece la distribución en regiones elípticas (*E*), hiperbólicas (*H*), y otras carentes de solución (zona rayada), que se muestran en la figura 15.1.

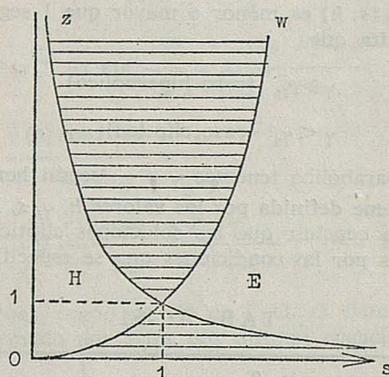


Fig. 15.1

Los puntos de la zona rayada corresponden a condiciones de incompatibilidad, pues el movimiento sería elíptico según una de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$, e hiperbólico según la otra. Las curvas de separación entre las regiones mencionadas, o frontera de éstas, son accesibles para movimientos parabólicos.

Obsérvese que en este caso el punto crítico está determinado por la condición

$$\frac{1}{s} = s^3$$

con lo cual resulta ser $s_c = 1$, $z_c = z(s_c; 0) = w(s_c; 0) = 1$.

De acuerdo con la distribución de movimientos en regiones (Fig. 15.1), se caracterizan

$$\begin{aligned} \text{las órbitas hiperbólicas} & \text{ por } s < 1 \\ \text{las órbitas elípticas} & \text{ por } s > 1 \end{aligned} \quad (15.20)$$

A continuación estudiaremos más detalladamente las propiedades de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$ con objeto de obtener más información acerca de las características propias de los movimientos elíptico e hiperbólico, deducibles a partir del conjunto de datos conocidos.

La expresión (15.9), deducida de (15.8), permite calcular dos valores γ_0 (uno positivo γ_0^+ y otro negativo γ_0^-) para $h = 0$, pudiendo determinar para cada uno de ellos dos números reales s_1, s_2 tales que

$$z(s_1; 0) = \frac{|\gamma_0|}{2\sqrt{rr(0)}} \frac{1}{\text{sen } l/2} \tag{15.21}$$

$$w(s_2; 0) = \frac{6}{\mu} \left[\tau - \frac{rr(0)}{\gamma_0} \text{sen } l \right] \tag{15.22}$$

Entonces, $s_1 = s_2 > 0$ equivale a la existencia de solución parabólica. En otro caso ($s_1 \neq s_2$), hay que investigar la posibilidad de solución elíptica o hiperbólica.

De (15.7) se deduce

$$\left(\frac{\text{sen } l/2}{\gamma} \right)^2 = \frac{1}{\mu\sqrt{rr(0)}} \left(\frac{r + r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \frac{\gamma}{|\gamma|} x(s; h) \cos \frac{l}{2} \right)$$

y teniendo en cuenta que $x(s; h)$ es menor o mayor que 1 según que el movimiento sea elíptico o hiperbólico, resulta que

$$\begin{aligned} \gamma &> \gamma_0 \quad (\text{caso hiperbólico}) \\ \gamma &< \gamma_0 \quad (\text{caso elíptico}) \end{aligned} \tag{15.23}$$

toda vez que en el caso parabólico tenemos $\gamma = \gamma_0$, según hemos visto en (15.9).

Si una órbita solución viene definida por los valores h, γ, s , la consideración de (15.21), (15.22) y (15.23) nos lleva a concluir que las soluciones elípticas e hiperbólicas del caso P-P-T quedan caracterizadas por las condiciones que se especifican en la tabla siguiente:

TABLA 15.1

	$\gamma > 0$	$\gamma < 0$
Elipse	$0 < \gamma < \gamma_0^+$ $z(s; h) < z(s_1; 0)$ $w(s; h) < w(s_2; 0)$	$\gamma < \gamma_0^- < 0$ $z(s; h) > z(s_1; 0)$ $w(s; h) < w(s_2; 0)$
Hipérbola	$0 < \gamma_0^+ < \gamma$ $z(s; h) > z(s_1; 0)$ $w(s; h) > w(s_2; 0)$	$\gamma_0^- < \gamma < 0$ $z(s; h) < z(s_1; 0)$ $w(s; h) > w(s_2; 0)$

16. Caso V-V-T

El conjunto de datos está formado por dos velocidades radiales \dot{r}_1, \dot{r}_2 , y sus respectivos instantes de tiempo t_1, t_2 , además de los vectores unitarios u_1 y u_2 . Como en el caso P-P-T, se tomará $t(0) = \text{mín} \{t_1, t_2\}$. De este modo, y sin que ello suponga restricción alguna, será $\tau = t - t(0) > 0$.

Las ecuaciones que contienen tales datos son las siguientes

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \quad (16.1)_1$$

$$r \dot{r} = [\mu + 2h r(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h) \quad (16.1)_2$$

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (16.1)_3$$

$$\tau = r(0) [y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h}] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (16.1)_4$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (16.1)_5$$

En estas cinco ecuaciones las cantidades μ , l , $\dot{r}(0)$, \dot{r} , τ , son conocidas, siendo r , $r(0)$, h , γ , s , las incógnitas. Como no es necesario conocer r para tener determinada la órbita, vamos a sustituir (16.1) por un sistema equivalente que no contenga la incógnita r .

En efecto, el sistema formado por las ecuaciones

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (16.2)_1$$

$$\tau = 2\gamma y^2(s/2; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (16.2)_2$$

$$\frac{\gamma}{r(0)} + \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} = \frac{\mu}{\gamma} \quad (16.2)_3$$

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} \right]^2 + 2 \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} \frac{\gamma}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 + 2h = 0 \quad (16.2)_4$$

es equivalente al (16.1). Pues, según se vio en § 13, el sistema constituido por (16.1)₂, (16.1)₃, y (16.1)₅, lo es al formado por estas dos últimas ecuaciones y la (13.4), que puede escribirse

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} \right]^2 + \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} \frac{\gamma}{r(0)} = \frac{\mu}{r(0)} \quad (16.3)$$

La ecuación (16.2)₂ se deduce por sustitución de (16.1)₃ en (16.1)₄. Considerando en (16.3) que $\gamma \neq 0$, se obtiene inmediatamente (16.2)₃. Por último, cuando se introduce (16.3) en (16.1)₅, se llega a la ecuación (16.2)₄.

Recíprocamente, el sistema (16.2) implica las ecuaciones (16.1)₂, (16.1)₃, (16.1)₄, y (16.1)₅, siguiendo el proceso inverso. Además, resuelto el sistema (16.2), la ecuación (16.1)₁ permite calcular r si se desea.

Nota preliminar. — La existencia de soluciones reales $\frac{\gamma}{r(0)}$ para la ecuación (16.2)₃ exige que sea

$$2h \leq \left[\frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} \right]^2 + \dot{r}(0)^2 \quad (16.4)$$

desigualdad que da una cota superior positiva para la constante de la energía.

Soluciones parabólicas. — En el caso parabólico, el sistema (16.2) toma la forma siguiente

$$\frac{2}{s} + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (16.5)_1$$

$$\tau = \frac{\gamma}{2} s^2 \operatorname{ctg} \frac{l}{2} + \frac{\mu}{6} s^3 \quad (16.5)_2$$

$$\frac{\gamma}{r(0)} + \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} = \frac{\mu}{\gamma} \quad (16.5)_3$$

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} \right]^2 + 2 \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} \frac{\gamma}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 = 0 \quad (16.5)_4$$

Cuando $\dot{r}(0) \neq 0$, resulta inmediato comprobar que la ecuación (16.5)₁ conduce a dos valores distintos para $\frac{\gamma}{r(0)}$, uno positivo y otro negativo. En el caso en que los datos iniciales correspondan al periastro ($\dot{r}(0) = 0$), (16.5)₄ sólo tiene una solución admisible, ya que la otra se anula.

Cada solución $\frac{\gamma}{r(0)}$ de (16.5)₄, al ser substituida en (16.5)₃, determina un valor para γ . Entonces, de la ecuación (16.5)₁ se obtiene un valor de s , que corresponderá a una solución parabólica si satisface la ecuación (16.5)₂.

Respecto a la existencia y número de soluciones parabólicas, podemos enunciar la

Proposición 16.1

(1) La condición necesaria y suficiente para la existencia de solución parabólica es que los datos verifiquen la igualdad

$$(A \pm \beta)^3 \tau = \frac{\mu}{2} \left[\pm \frac{A}{\beta} + 1 + \frac{1}{3} \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \quad (16.6)$$

con el mismo signo en ambos miembros, y donde

$$A = \alpha - \dot{r}(0) \operatorname{tg} \frac{l}{2}$$

$$\alpha = \frac{\dot{r} - \dot{r}(0) \cos l}{\operatorname{sen} l}$$

$$\beta = \sqrt{\alpha^2 + \dot{r}(0)^2}$$

(2) Para un conjunto de datos $\mu, \dot{r}(0), \dot{r}, l$, pueden existir dos soluciones parabólicas distintas.

En efecto, de (16.5)₄ se obtiene $\frac{\gamma}{r(0)} = \alpha \pm \beta$, que llevado a (16.5)₃ da $\gamma = \pm \mu/\beta$. Estas expresiones, substituidas en (16.5)₁ y (16.5)₂, permiten eliminar s para obtener (16.6).

Para demostrar que son admisibles dos órbitas parabólicas distintas con un mismo conjunto de datos, basta eliminar τ entre las dos expresiones (16.6), una con signo + y otra con -, y se obtiene la ecuación

$$\left(\frac{A}{\beta}\right)^4 - \left(\frac{A}{\beta}\right)^2 \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} - \left(1 + \frac{1}{3} \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}\right) = 0$$

En otras palabras, poniendo $\Delta = \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \operatorname{ctg}^2 \frac{l}{2} + \operatorname{ctg}^4 \frac{l}{2}$, si los datos satisfacen la relación

$$A = \beta \sqrt{\frac{1}{2} + \sqrt{\Delta} \operatorname{tg} \frac{l}{2}}$$

existen dos soluciones parabólicas.

Las funciones $z(s; h)$ y $w(s; h)$. — De modo similar a los casos precedentes, introduciremos las funciones

$$\begin{aligned} z(s; h) &= \eta(s/2; h) + \dot{r}(0) \\ w(s; h) &= 6 \frac{y(s; h) - s}{2h} \end{aligned} \tag{16.7}$$

que en el caso parabólico tienen la forma

$$\begin{aligned} z(s; 0) &= \frac{1}{s} + \dot{r}(0) \\ w(s; 0) &= s^3 \end{aligned} \tag{16.8}$$

Proposición 16.2. — Cualquiera que sea s positivo, se verifican las propiedades

$$\operatorname{signo} [z(s; h) - z(s; 0)] = \operatorname{signo} h \tag{16.9}$$

$$\operatorname{signo} [w(s; h) - w(s; 0)] = \operatorname{signo} h \tag{16.10}$$

Efectivamente (16.9) se deduce de la propiedad (14.7), puesto que la función $z(s; h)$ en ambos casos es la misma, y aquí es s positivo.

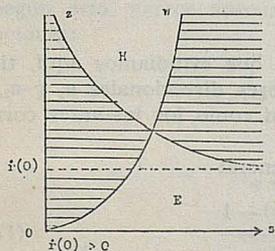


FIG. 16.1

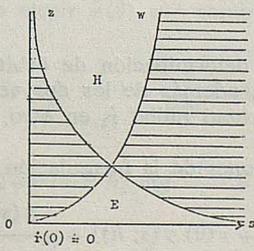


FIG. 16.2

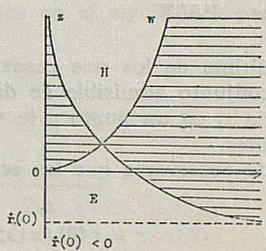


FIG. 16.3

Por otra parte (16.10) coincide con la propiedad (15.15), demostrada en el caso *P-P-T*, ya que la función $w(s; h)$ es idéntica.

Compatibilidad de los datos y naturaleza de las soluciones

Las propiedades (16.9) y (16.10) de las funciones $z(s; h)$, $w(s; h)$, permiten representar la distribución de movimientos elípticos (E), hiperbólicos (H), parabólicos (curvas z y w) y regiones de incompatibilidad de los datos o no existencia de solución, tal como se indica en las figuras 16.1, 16.2, y 16.3.

Obsérvese que la distribución de soluciones del problema $V-V-T$, resulta ser análoga a la que presentan las figuras 14.1, 14.2 y 14.3, si se considera en éstas únicamente el semiplano $s > 0$. Por ello, la existencia de solución única s_c (punto crítico) para la ecuación

$$z_c = z(s_c; 0) = w(s_c; 0)$$

nos permite establecer el siguiente cuadro de distribución de soluciones

	$w(s; h) < z_c$	$w(s; h) = z_c$	$w(s; h) > z_c$
$z(s; h) < z_c$	Si existe solución es elíptica.	No existe solución	Si existe solución es parabólica
$z(s; h) = z_c$	No existe solución	Existe solución parabólica	No existe solución
$z(s; h) > z_c$	Si existe solución es parabólica	No existe solución	Si existe solución es hiperbólica

TABLA 16.1

Determinación del punto crítico. — s_c es la solución única de la ecuación

$$\frac{1}{s} + \dot{r}(0) = s^3 \tag{16.11}$$

Todo lo que se dijo en § 14, ecuaciones (14.11) y siguientes, es aplicable aquí con los valores particulares

$$A = 0, \quad B = 0, \quad C = -\dot{r}(0), \quad D = -1$$

para los coeficientes de la ecuación (14.11).

17. Caso P-V-T

El último de los seis casos de determinación de órbitas que estudiamos aquí, tiene como conjunto admisible de datos, además de los dos vectores direccionales u_1 y u_2 , la distancia r_1 en un punto y la velocidad radial \dot{r}_2 en otro, así como los instantes correspondientes.

Puede observarse que las ecuaciones de la formulación general

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h} \tag{17.1}_1$$

$$r \dot{r} = [\mu + 2hr(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h) \tag{17.1}_2$$

$$r(0) [\eta(s/2; h) + \dot{r}(0)] = \gamma \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \tag{17.1}_3$$

$$\tau = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (17.1)_4$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + 2h \quad (17.1)_5$$

relacionan los datos entre sí, aunque de un modo bastante complejo. Sin embargo, en el estudio de los casos *PV-P* y *PV-V* ya aparecieron algunas ecuaciones que pueden facilitar la resolución de este caso.

Así, conservando las ecuaciones (17.1)₃ y (17.1)₄, cuya estructura las hace insustituibles, la ecuación (17.1)₁ de la distancia y la integral de la energía (17.1)₅ pueden sustituirse por las siguientes

$$\left(\frac{\cos l}{r(0)} - \frac{1}{r} \right) \gamma^2 - [\dot{r}(0) \operatorname{sen} l] \gamma + \mu (1 - \cos l) = 0 \quad (17.2)_1$$

$$r r(0) \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2} = \gamma^2 y^2(s/2; h) \quad (17.2)_2$$

Del mismo modo, si se reemplaza la ecuación (17.1)₂ de la velocidad radial por

$$\frac{\gamma}{r(0)} + \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} = \frac{\mu}{\gamma} \quad (17.3)_1$$

conviene acompañarla de

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} \right]^2 + 2 \frac{\dot{r}(0) \cos l - \dot{r}}{\operatorname{sen} l} \frac{\gamma}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 + 2h = 0 \quad (17.3)_2$$

que viene a sustituir a la integral (17.1)₅.

En este momento se nos plantea un problema de elección pues interesa saber si conviene tomar como datos $r(0) = r_1$, $\dot{r} = \dot{r}_2$, o bien $\dot{r}(0) = \dot{r}_2$, $r = r_1$.

Hasta ahora el criterio seguido en los párrafos anteriores ha sido el siguiente: Primero, tomar las ecuaciones que permitan la resolución explícita, en función de los datos conocidos, para el caso parabólico. Luego, por comparación con éste, deducir las soluciones de otros tipos.

Según esto, parece adecuado elegir $\dot{r}(0)$ y r como datos en el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\eta(s/2; h) + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (17.4)_1$$

$$\tau = 2\gamma y^2(s/2; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \quad (17.4)_2$$

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} \cos l - \frac{\gamma}{r} - \dot{r}(0) \operatorname{sen} l \right] \frac{\gamma}{r} + \frac{\mu}{r} (1 - \cos l) = 0 \quad (17.4)_3$$

$$\left[-\dot{r}(0) \operatorname{sen} \frac{l}{2} + \frac{\gamma}{r(0)} \cos \frac{l}{2} \right]^2 - 2h \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2} = \frac{\gamma}{r} \frac{\gamma}{r(0)} \quad (17.4)_4$$

Como se sabe, la ecuación (17.4)₂ procede de la (17.1)₁, mediante sustitución de la (17.1)₃. Se ha escrito (17.2)₁ dividiendo por r , que es un dato, y separando la dependencia respecto a $\frac{\gamma}{r(0)}$ y $\frac{\gamma}{r}$, que son cantidades desconocidas; así se llega a (17.4)₃. Por último, (17.4)₄, se ha conseguido eliminando $y(s/2; h)$, $\eta(s/2; h)$ entre (17.1)₃, (17.2)₂ y la identidad $\eta^2(s/2; h) - 2h = 1/y^2(s/2; h)$.

Dividiendo el par de ecuaciones (17.4)₃ y (17.4)₄ por $\left[\frac{\gamma}{r(0)}\right]^2 \neq 0$, despejando $\frac{r(0)}{r}$ de la segunda y sustituyendo en la primera, se obtiene

$$\chi^4 + A\chi^3 + B\chi^2 + C\chi + D = 0 \quad (17.5)$$

donde

$$\chi = \frac{\gamma}{r(0)}$$

$$A = -2\dot{r}(0) \operatorname{tg} \frac{l}{2}$$

$$B = \left[\alpha - \frac{2\mu}{r} \right] \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right]$$

$$C = -2\alpha\dot{r}(0) \operatorname{tg} \frac{l}{2}$$

$$D = \alpha^2 \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}$$

$$\alpha = \dot{r}(0)^2 - 2h$$

Fijado un valor de h , cada solución real no nula de (17.5) determinará un valor para γ mediante la ecuación (17.4)₄. Conocidos pues $\frac{\gamma}{r(0)}$ y γ , bastaría encontrar los valores de s que hacen compatibles las ecuaciones (17.4)₁ y (17.4)₂.

Soluciones parabólicas. — Si $h = 0$, los coeficientes de (17.5) son constantes conocidas.

Determinados $\frac{\gamma}{r(0)}$ y γ , para hallar las soluciones parabólicas habrá que resolver el sistema

$$\frac{2}{s} + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (17.6)_1$$

$$s^3 = \frac{6}{\mu} \left\{ \tau - 2\gamma \left[-\dot{r}(0) + \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right]^{-2} \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right\} \quad (17.6)_2$$

Es evidente que el número de soluciones parabólicas depende del de raíces reales de la ecuación (17.5) que hagan compatible el sistema (17.6).

Las funciones $z(s; h)$ y $w(s; h)$. — Según la forma de las ecuaciones (17.4)₁, (17.4)₂, parece conveniente tomar las mismas funciones

$$z(s; h) = \eta(s/2; h) + \dot{r}(0)$$

$$w(s; h) = 6 \frac{y(s; h) - s}{2h}$$

del caso anterior y considerar sus propiedades

$$\text{signo } [z(s; h) - z(s; 0)] = \text{signo } (h s) \tag{17.7}$$

$$\text{signo } [w(s; h) - w(s; 0)] = \text{signo } h \tag{17.8}$$

donde (17.7) toma la forma de (14.7) porque en este caso s puede ser positivo o negativo, según el signo de τ .

Compatibilidad de los datos y naturaleza de las soluciones. — La representación de las curvas $z = z(s; 0)$ y $w = w(s; 0)$, de acuerdo con las propiedades (17.7) y (17.8), origina la distribución en regiones de movimiento tal como se indica en las figuras 17.1, 17.2 y 17.3.

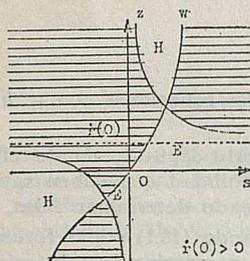


FIG. 17.1

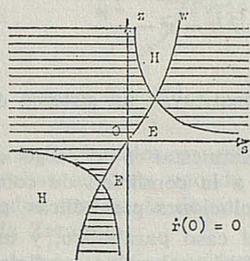


FIG. 17.2

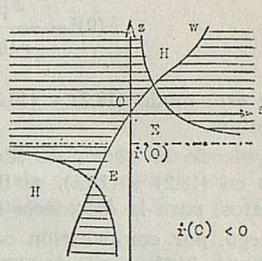


FIG. 17.3

La determinación de los puntos críticos se realizará resolviendo la misma ecuación (16.11) que en § 16. Designándolos con (s_c^+, z_c^+) , (s_c^-, z_c^-) según correspondan al semiplano $s > 0$, o al $s < 0$, se deduce inmediatamente que el cuadro representativo de la distribución de soluciones para el semiplano $s > 0$ es precisamente el que figura en § 16, y no lo repetiremos aquí. Por otra parte, para soluciones con $s < 0$ la discriminación de su naturaleza se realizará por el siguiente criterio:

ELIPSE	si	$s > s_c^-$	(17.9)
HIPÉRBOLA	si	$s < s_c^-$	

18. Movimiento rectilíneo en los casos P-P-T, V-V-T y P-V-T

Una vez estudiado el problema general de movimiento plano en los párrafos 15, 16 y 17, conviene que hagamos algunas consideraciones sobre el movimiento rectilíneo, aunque dado su menor interés, nos limitaremos a un somero desarrollo del mismo, indicando el método a seguir.

En los tres casos hay que utilizar la ecuación

$$\tau = r(0) \left[y(s; h) + \dot{r}(0) \frac{x(s; h) - 1}{2h} \right] + \mu \frac{y(s; h) - s}{2h} \tag{18.1}$$

puesto que τ es un dato.

Las ecuaciones

$$r = r(0) [x(s; h) + \dot{r}(0) y(s; h)] + \mu \frac{x(s; h) - 1}{2h}$$

$$r \dot{r} = [\mu + 2hr(0)] y(s; h) + r(0) \dot{r}(0) x(s; h)$$

expresadas en función de $\eta(s/2; h)$, y en virtud de la identidad

$$\eta^2(s/2; h) - 2h = 1/y^2(s/2; h)$$

toman la forma

$$[r(0) - r] \eta^2 + 2r(0) \dot{r}(0) \eta + 2\mu + 2h[r(0) + r] = 0 \quad (18.2)$$

$$[r(0) \dot{r}(0) - r \dot{r}] \eta^2 + 2[\mu + 2hr(0)] \eta + 2h[r(0) \dot{r}(0) + r \dot{r}] = 0 \quad (18.3)$$

En cada caso se conocen dos de las cuatro cantidades $r(0)$, $\dot{r}(0)$, r , \dot{r} . Las otras dos pueden expresarse en función de h por medio de la interal de la energía

$$\dot{r}(0)^2 - \frac{2\mu}{r(0)} = 2h = \dot{r}^2 - \frac{2\mu}{r} \quad (18.4)$$

De este modo (18.2) y (18.3) constituyen un sistema de dos ecuaciones con η , h como incógnitas.

Siguiendo el orden de ideas expuestas a lo largo de este capítulo, dando el valor $h = 0$ en (18.2) y (18.3), se llega a la condición de compatibilidad que deben satisfacer los datos, para la existencia de soluciones parabólicas, pudiendo determinar éstas.

Luego, por comparación con el caso parabólico, y utilizando (18.1) como fórmula de contraste, puede realizarse un análisis sobre las condiciones necesarias para la existencia de soluciones de tipo elíptico e hiperbólico, de modo análogo a como se desarrolló en el caso general de movimiento plano.

IV. Cálculo de las soluciones

19. Consideraciones generales

Para completar el estudio desarrollado en el Capítulo III, sobre los seis casos posibles de determinación de órbitas con datos centrales en dos puntos, es necesario establecer métodos de cálculo que permitan obtener, en cada caso, todas las soluciones con la precisión deseada.

En este sentido, nuestro objetivo ha consistido, fundamentalmente, en contrastar mediante cálculos numéricos, la validez de la formulación desarrollada en este trabajo, estudiando las posibles ventajas e inconvenientes que puede presentar su utilización práctica. Para ello, se ha realizado un ensayo numérico, consistente en dos fases:

(1) *Generación de datos.* — Para generar un extenso conjunto de órbitas (elípticas, parabólicas e hiperbólicas) que sirviesen de base al cálculo, se han tomado como datos en cada una de ellas las cantidades μ , h , c , aparte suponer fijado el plano soporte y el sentido de recorrido sobre la órbita.

La elección de los puntos P_1 y P_2 en los cuales se han determinado las distancias r_1 , r_2 , y las velocidades radiales \dot{r}_1 , \dot{r}_2 , se ha hecho a través de los ángulos θ y λ . El primero define el ángulo entre P_1 y el periastró, y el segundo entre P_1 y P_2 (figura 19.1). Finalmente, se ha calculado el tiempo $t_2 - t_1$ transcurrido entre ambas posiciones.

(2) *Determinación de órbitas.* — Recíprocamente, los datos que han servido de base al cálculo de órbitas han sido μ , l y tres valores elegidos entre las cinco cantidades r_1 , r_2 , \dot{r}_1 , r_2 , $t_2 - t_1$ según el caso considerado.

De acuerdo con § 10, conocer los vectores unitarios independientes u_1 y u_2 equivale a determinar el plano orbital y el ángulo l ($0 < l < \pi$) que definen. Basta, pues, calcular h y γ para tener determinada la órbita.

Una vez calculado γ , se obtienen c y λ , de acuerdo con (10.2). El cálculo de los elementos orbitales ordinarios se realizará según se expuso en § 10, para lo cual es necesario especificar el instante de paso por uno de los puntos P_1, P_2 .

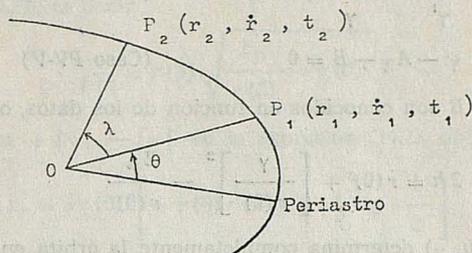


FIG. 19.1

Observaciones. — Han sido confeccionados programas para generación de datos, así como para determinación de órbitas en cada uno de los seis casos estudiados. Los cálculos numéricos han sido realizados con ayuda de un ordenador IBM 1620 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

En cuanto al sistema de unidades, hemos considerado que el movimiento de un satélite artificial orbitando una Tierra puntual, constituye un modelo de referencia simplificado muy intuitivo para nuestro problema de cálculo de órbitas. Por ello, se ha elegido el siguiente sistema de unidades fundamentales:

- Unidad de masa = Masa de la Tierra
- Unidad de distancia = Radio terrestre
- Unidad de tiempo = 1 minuto

En consecuencia, como valor correspondiente para la constante μ se ha tomado $0.55304056 \times 10^{-2}$.

Para calcular efemérides, que sirvan de datos en la determinación de órbitas, se han elegido para la excentricidad los valores $e = 0, 0.05, 0.5, 0.95, 1, 1.05$ y 1.5 , que combinados con los cuatro valores $c = 0.02, 0.05, 0.1$ y 0.2 para la constante del momento angular, originan un conjunto de órbitas que engloba a la mayoría de trayectorias «normales» dentro del modelo considerado. El valor de h queda determinado por e y c . En cada órbita elíptica se ha tomado $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ y 180° , y $l = 1^\circ, 5^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 175^\circ$ y 179° ; en las parabólicas e hiperbólicas, solamente aquellos valores de θ y l , entre los reseñados anteriormente, que cumplen la condición

$$\cos(\theta + l) > -1/e$$

Tomando como datos las efemérides así calculadas y siguiendo el método que para cada caso se expone en los párrafos siguientes, se han obtenido soluciones que corroboran la validez de los resultados teóricos contenidos en el Capítulo III.

20. Cálculo de órbitas con una medida de tiempo: Casos PV-P y PV-V

Estos dos casos no precisan datos temporales para definir los elementos dinámicos de las soluciones. La medida de tiempo que se exige solamente es necesaria para establecer el instante de paso por el periastro.

La resolución, para órbitas planas, consiste en calcular los valores $\gamma = 0$ que satisfacen las ecuaciones

$$\frac{1}{\gamma^2} - A \frac{1}{\gamma} + B = 0 \quad (\text{Caso PV-P})$$

$$\gamma^2 - A\gamma - B = 0 \quad (\text{Caso PV-V})$$

cuyos coeficientes A y B son conocidos en función de los datos, obteniéndose h mediante la expresión

$$2h = \dot{r}(0)^2 + \left[\frac{\gamma}{r(0)} \right]^2 - \frac{2\mu}{r(0)}$$

El par de valores (h, γ) determina completamente la órbita en su plano, según se demostró en § 10.

En el caso PV-V debe cumplirse la condición (12.5) para que exista solución, mientras que en el caso PV-V, cuando $\mu > 0$, siempre hay dos soluciones.

21. Cálculo de las soluciones en el caso PV-T

De acuerdo con el análisis efectuado en § 14, en el caso PV-T podemos clasificar las soluciones existentes, según queda esquematizado en el siguiente diagrama:

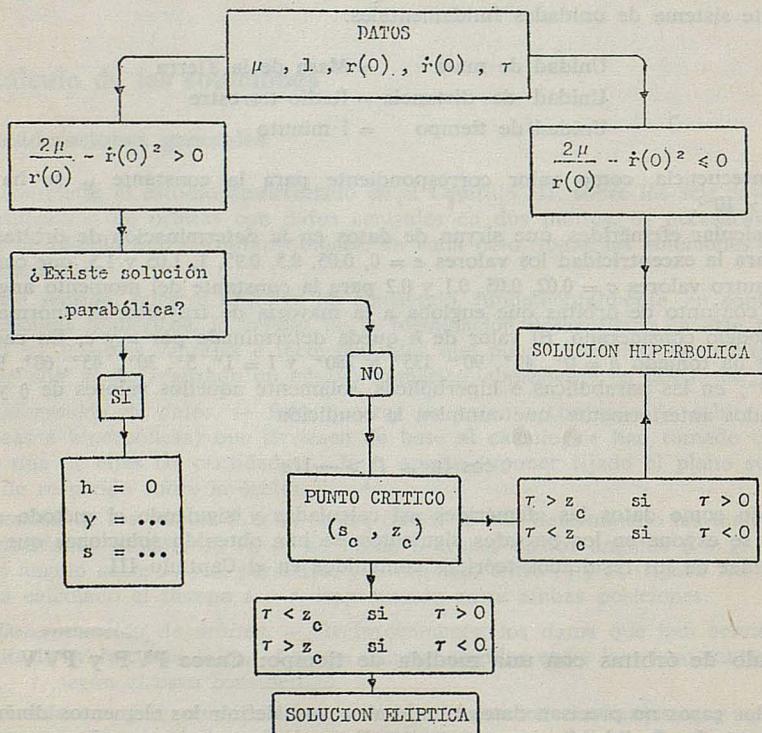


Diagrama 21.1

Solución parabólica. — Según se demostró anteriormente, en Proposición 14.1, solamente puede hacer una solución parabólica en el caso PV-T. Cuando existan más soluciones, éstas habrán de ser hiperbólicas o elípticas.

Para calcular dicha solución parabólica, resolveremos el sistema (14.2) comenzando por despejar $|\gamma|$ en (14.2)₃, es decir

$$|\gamma| = r(0) \sqrt{\frac{2\mu}{r(0)} - \dot{r}(0)^2} \quad (21.1)$$

Sustituyendo los valores $+|\gamma|$, $-|\gamma|$, en la expresión (14.2)₂ obtenemos

$$s_+ = 2r(0) / \left[-\dot{r}(0)r(0) + |\gamma| \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right] \quad (21.2)$$

$$s_- = 2r(0) / \left[-\dot{r}(0)r(0) - |\gamma| \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right]$$

y la condición (14.2)₁ determina si existe solución y cuál es ésta.

Soluciones elípticas. — Como vimos en § 14, si (s_c, z_c) denota el punto crítico, para la existencia de soluciones elípticas son condiciones necesarias las siguientes:

$$\frac{2\mu}{r(0)} - \dot{r}(0)^2 > 0 \quad (C1)$$

$$\begin{aligned} \tau < z_c & \text{ si } \tau > 0 \\ \tau > z_c & \text{ si } \tau < 0 \end{aligned} \quad (C2)$$

Suponiendo, pues, que (C1) y (C2) son satisfechas, las soluciones elípticas vienen determinadas por las ternas de valores (ρ, γ, s) que cumplen las condiciones

$$\rho > 0, \quad \gamma \neq 0, \quad \text{signo } s = \text{signo } \tau$$

y son solución del sistema de ecuaciones

$$\tau = r(0) \left[\frac{\operatorname{sen} \rho s}{\rho} + \dot{r}(0) \frac{1 - \cos \rho s}{\rho^2} \right] + \mu \frac{\rho s - \operatorname{sen} \rho s}{\rho^3}$$

$$\rho \operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2}$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} - \rho^2$$

Entonces, si ponemos $2\sigma = \rho s$ ($0 < |\rho s| < 2\pi$) y eliminamos γ entre las dos últimas igualdades, obtenemos el sistema

$$\left[1 + \operatorname{ctg}^2 \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \rho^2 + 2 \left[\dot{r}(0) \operatorname{ctg} \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \rho + \dot{r}(0)^2 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] - \frac{2\mu}{r(0)} = 0 \quad (21.3)$$

$$\tau \rho^3 - [r(0) \operatorname{sen} 2\sigma] \rho^2 - r(0) \dot{r}(0) [1 - \cos 2\sigma] \rho - \mu [2\sigma - \operatorname{sen} 2\sigma] = 0 \quad (21.4)$$

que habrá de ser resuelto en ρ y σ .

Ahora bien, como su resolución resulta inabordable de un modo directo, podemos dar una secuencia de valores a σ , dentro de los intervalos que se determinarán en cada caso para obtener $\rho = \rho(\sigma)$ como función positiva a partir de (21.3), comprobando a continuación si el par (ρ, σ) así obtenido, satisface la ecuación (21.4). De esta forma se llega a intervalos cada vez más pequeños, entre los cuales están las soluciones, y se pueden obtener éstas con la precisión que se desee.

En consecuencia, se pueden considerar los siguientes casos:

(1) $\dot{r}(0) = 0$.

La ecuación (21.3) tiene como única solución positiva

$$\rho = \sqrt{2\mu/r(0) \left[1 + \text{ctg}^2 \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} \right]} \quad (21.5)$$

cualquiera que sea σ .

(2) $\dot{r}(0) \neq 0$.

Poniendo $\frac{2\mu}{r(0)} = (1 + \epsilon) \dot{r}(0)^2 \quad (\epsilon > 0)$

$$B = \dot{r}(0) \text{ctg} \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} \left/ \left[1 + \text{ctg}^2 \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \right.$$

$$C = \dot{r}(0)^2 \left[\text{tg}^2 \frac{l}{2} - \epsilon \right] \left/ \left[1 + \text{ctg}^2 \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \right.$$

la existencia de soluciones reales de ρ en la ecuación (21.3) equivale a la condición

$$\text{ctg}^2 \sigma \geq \frac{1}{\epsilon} - \text{ctg}^2 \frac{l}{2} \quad (21.6)$$

y si ésta se cumple, dichas soluciones vienen dadas por la expresión

$$\rho = -B \pm \sqrt{B^2 - C} \quad (21.7)$$

Por otra parte, como sólo estamos interesados en las soluciones positivas de ρ , habrá que distinguir las siguientes posibilidades:

(2.1) $\epsilon > \text{tg}^2 \frac{l}{2}$

En este caso, aparte cumplirse la condición (21.6) para todo valor de σ , es $B^2 - C > 0$ y la única solución positiva es

$$\rho = -B + \sqrt{B^2 - C} \quad (21.8)$$

(2.2) $\epsilon = \text{tg}^2 \frac{l}{2}$

También se verifica (21.6) para todo σ , y la única solución posible viene dada por

$$\rho = -2B \quad (21.9)$$

siempre y cuando sea $B < 0$, es decir signo $\text{ctg } \sigma \neq \text{signo } \dot{r}(0)$, o bien

$$\begin{aligned} \dot{r}(0) > 0 &\Rightarrow \begin{cases} \frac{\pi}{2} < \sigma < \pi & \text{si } \tau > 0 \\ -\frac{\pi}{2} < \sigma < 0 & \text{si } \tau < 0 \end{cases} \\ \dot{r}(0) < 0 &\Rightarrow \begin{cases} 0 < \sigma < \frac{\pi}{2} & \text{si } \tau > 0 \\ -\pi < \sigma < -\frac{\pi}{2} & \text{si } \tau < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (21.10)$$

$$(2.3) \quad \epsilon < \text{tg}^2 \frac{l}{2}$$

Puesto que ahora es $\sqrt{B^2 - C} < |B|$ y la desigualdad (21.6) sólo se verifica para $0 < |\sigma| \leq \varphi$ o bien $\pi - \varphi \leq |\sigma| < \pi$, estando φ definido por la igualdad

$$\text{ctg}^2 \varphi = \frac{1}{\epsilon} - \text{ctg}^2 \frac{l}{2} \quad 0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$$

vemos que: si $B > 0$ no hay raíces $\rho > 0$

si $B < 0$ hay dos raíces, dadas por (21.7).

Las posibles raíces positivas de ρ , se encontrarán en los siguientes intervalos de σ ,

$$\begin{aligned} \dot{r}(0) > 0 &\Rightarrow \begin{cases} \pi - \varphi \leq \sigma < \pi & \text{si } \tau > 0 \\ -\varphi \leq \sigma < 0 & \text{si } \tau < 0 \end{cases} \\ \dot{r}(0) < 0 &\Rightarrow \begin{cases} 0 < \sigma \leq \varphi & \text{si } \tau < 0 \\ -\pi < \sigma \leq \varphi - \pi & \text{si } \tau > 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (21.11)$$

Una vez obtenidos los valores de ρ y σ que cumplen (21.3) y (21.4), es trivial la determinación de la solución (ρ, γ, s) .

En resumen, el método para obtener todas las soluciones elípticas queda esquematizado en el diagrama 21.2.

Cálculo práctico. — En el programa para calcular las órbitas PV-T elípticas se utilizan los datos

$$AA, BB, NUM, M, EPX, IMAX$$

cuyo significado se expone a continuación:

La variable $\sigma = \frac{1}{2} \rho s$ pertenece al intervalo cerrado $[ALFA, BETA]$, cuyos extremos se determinan según vimos en la discusión anterior (diagrama 21.2), siendo

$$\begin{aligned} 0 < |BETA - ALFA| < \pi \\ 0 < AA \leq |ALFA| \\ |BETA| \leq BB < \pi \end{aligned}$$

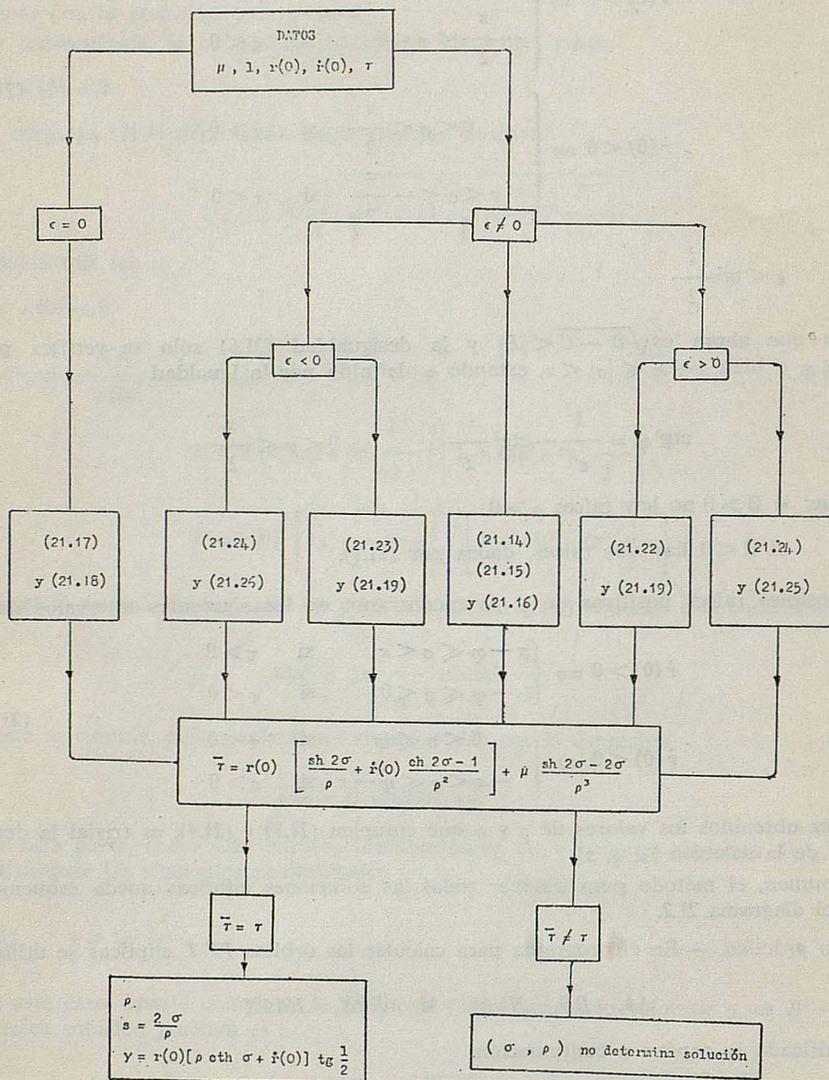


Diagrama 21.2

Dividiendo dicho intervalo en un número NUM de subintervalos, se calcula el valor que toma la expresión

$$DIF = r(0) [v_1(s; h) + \dot{r}(0) v_2(s; h)] + \mu v_3(s; h) - \tau$$

en los extremos de cada uno de ellos. Cada subintervalo para el que DIF tome distinto signo en sus extremos, contiene, al menos, un valor de σ que dará lugar a una solución. Dicho subintervalo se subdivide, a su vez, en M subintervalos más pequeños, calculando DIF en sus extremos. Esta operación se repite un número de veces menor o igual a $IMAX$, hasta que la longitud del subintervalo que contiene una solución es menor que EPX . En este caso, los últimos valores σ , γ , $2h$ calculados se toman como solución.

Por este procedimiento, si NUM es suficientemente elevado y AA , BB muy próximos a 0 y π , respectivamente, se obtienen todas las soluciones $PV-T$ elípticas.

En los ejemplos numéricos calculados se ha tomado $AA = 0.001$, $BB = 3.141$, $NUM = 100$, $M = 10$, $EPX = 10^{-8}$, $IMAX = 10$.

Soluciones hiperbólicas. — Son soluciones hiperbólicas del caso $PV-T$ las ternas (ρ, γ, s) de números reales que satisfacen las condiciones

$$\rho > 0, \quad \gamma \neq 0, \quad \text{signo } s = \text{signo } \tau$$

y son soluciones del sistema

$$\tau = r(0) \left[\frac{\text{sh } \rho s}{\rho} + \dot{r}(0) \frac{\text{ch } \rho - 1}{\rho^2} \right] + \mu \frac{\text{sh } \rho s - \rho s}{\rho^3}$$

$$\rho \text{cth} \frac{\rho s}{2} + \dot{r}(0) = \frac{\gamma}{r(0)} \text{ctg} \frac{l}{2}$$

$$\dot{r}(0)^2 + \frac{\gamma^2}{r(0)^2} = \frac{2\mu}{r(0)} + \rho^2$$

Como antes, poniendo $2\sigma = \rho s$, la eliminación de γ entre las dos últimas ecuaciones conduce al sistema

$$\left[\text{cth}^2 \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} - 1 \right] \rho^2 + 2 \left[\dot{r}(0) \text{cth} \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \rho + \dot{r}(0)^2 \left[1 + \text{tg}^2 \frac{l}{2} \right] - \frac{2\mu}{r(0)} = 0 \quad (21.12)$$

$$\tau \rho^3 - [r(0) \text{sh } 2\sigma] \rho^2 - r(0) \dot{r}(0) [\text{ch } 2\sigma - 1] \rho - \mu [\text{sh } 2\sigma - 2\sigma] = 0 \quad (21.13)$$

con las incógnitas ρ y σ .

Del mismo modo que en el caso elíptico, las condiciones para la existencia de raíces $\rho = \rho(\sigma)$ positivas de la ecuación (21.12), permiten acotar el intervalo de variación de σ .

Así, según los valores que tomen los coeficientes en (21.12) podemos distinguir los siguientes casos:

$$(1) \quad \text{cth}^2 \sigma \text{tg}^2 \frac{l}{2} - 1 = 0$$

Esta igualdad, que sólo es posible para $l \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right)$, equivale a

$$\begin{aligned} \sigma = \alpha \quad \text{si} \quad \tau > 0 \quad \alpha &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \operatorname{sen} l}{\cos l} \\ \text{donde} & \\ \sigma = \beta \quad \text{si} \quad \tau < 0 \quad \beta &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \operatorname{sen} l}{\cos l} \end{aligned} \quad (21.14)$$

Necesariamente ha de ser $\dot{r}(0) \neq 0$, y la condición

$$\operatorname{signo} \tau \dot{r}(0) \neq \operatorname{signo} \epsilon, \text{ con } \epsilon = \dot{r}(0)^2 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] - \frac{2\mu}{r(0)} \quad (21.15)$$

es suficiente para que ρ tome valor positivo, definido por

$$\rho = \frac{1}{2} \left| \frac{\epsilon}{\dot{r}(0)} \right| \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \quad (21.16)$$

$$(2) \quad \dot{r}(0)^2 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] - \frac{2\mu}{r(0)} = 0$$

Resulta inmediato comprobar que

$$\rho = \frac{2 \dot{r}(0) \operatorname{cth} \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}}{1 - \operatorname{cth} \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}} \quad (21.17)$$

es positivo cuando

$$\begin{aligned} \tau \dot{r}(0) > 0, \quad l \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right), \quad \sigma > \alpha > 0 \quad \text{ó} \quad \sigma < \beta < 0 \\ \tau \dot{r}(0) < 0 \quad \text{y} \quad \begin{cases} \beta < \sigma < \alpha & \text{si } l \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right) \\ \sigma \text{ cualquiera} & \text{si } l \in \left(\frac{\pi}{2}, \pi\right) \end{cases} \end{aligned} \quad (21.18)$$

(3) Si en (21.12) no se anula el coeficiente del término de segundo grado ni el término independiente, dicha ecuación puede escribirse en la forma

$$\left(\frac{1}{\rho}\right)^2 + 2B \left(\frac{1}{\rho}\right) + C = 0$$

donde

$$B = \frac{\dot{r}(0)}{\epsilon} \operatorname{ctg} \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}$$

$$C = \frac{1}{\epsilon} \left(\operatorname{cth}^2 \sigma \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} - 1 \right)$$

deduciéndose inmediatamente que ρ es función positiva de σ en las siguientes condiciones:

$$B^2 - C = 0 \quad \text{y} \quad B < 0 \quad \Rightarrow \rho^{-1} = -B$$

$$B^2 - C > 0 \quad \text{y} \quad C < 0 \quad \Rightarrow \rho^{-1} = -B + \sqrt{B^2 - C} \quad (21.19)$$

$$B^2 - C > 0, \quad B < 0 \quad \text{y} \quad C > 0 \Rightarrow \rho^{-1} = -B \pm \sqrt{B^2 - C} \quad (21.20)$$

Llamando

$$\delta = \left[1 - \frac{\dot{r}(0)^2}{\epsilon} \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2}, \quad \text{si} \quad 0 < \delta < 1 \quad (21.21)$$

se verifica la condición $B^2 - C \geq 0$ para

$$\operatorname{th}^2 \sigma \geq \delta \quad \text{cuando} \quad \epsilon > 0$$

$$\operatorname{th}^2 \sigma \leq \delta \quad \text{cuando} \quad \epsilon < 0$$

es decir, poniendo

$$\delta = \operatorname{tg}^2 \frac{\psi}{2} \quad \text{con} \quad 0 < \psi < \frac{\pi}{2}$$

$$\alpha' = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \operatorname{sen} \psi}{\cos \psi}$$

$$\beta' = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \operatorname{sen} \psi}{\cos \psi}$$

se obtiene la acotación

$$\sigma > \alpha' > 0 \quad \text{ó} \quad \sigma < \beta' < 0 \quad \text{si} \quad \epsilon > 0 \quad (21.22)$$

$$\beta' < \sigma < \alpha' \quad \text{si} \quad \epsilon < 0 \quad (21.23)$$

Para que ρ sea función biforme positiva de σ , es decir

$$\rho^{-1} = -B \pm \sqrt{B^2 - C} \quad (21.24)$$

se han de cumplir, además, las condiciones $B < 0$ y $C > 0$, que equivalen a

$$\epsilon > 0, \quad \tau \dot{r}(0) < 0 \quad \text{y} \quad \begin{cases} \beta < \sigma < \alpha & \text{si} \quad l \in \left(0, \frac{\pi}{2} \right) \\ \sigma \text{ cualquiera} & \text{si} \quad l \in \left[\frac{\pi}{2}, \pi \right) \end{cases} \quad (21.25)$$

$$\epsilon < 0, \quad \tau \dot{r}(0) > 0 \quad \text{y} \quad \sigma > \alpha > 0 \quad \text{ó} \quad \sigma < \beta < 0 \quad \text{si} \quad l \in \left(0, \frac{\pi}{2} \right) \quad (21.26)$$

En definitiva, para cada valor de σ con signo $\sigma = \operatorname{signo} \tau$ y $\rho(\sigma) > 0$ tal que se verifiquen las ecuaciones (21.12) y (21.13), queda definida una solución hiperbólica por los valores

$$\rho, \quad s = \frac{2\sigma}{\rho}, \quad \gamma = r(0) [\rho \operatorname{cth} \sigma + \dot{r}(0)] \operatorname{tg} \frac{l}{2} \neq 0$$

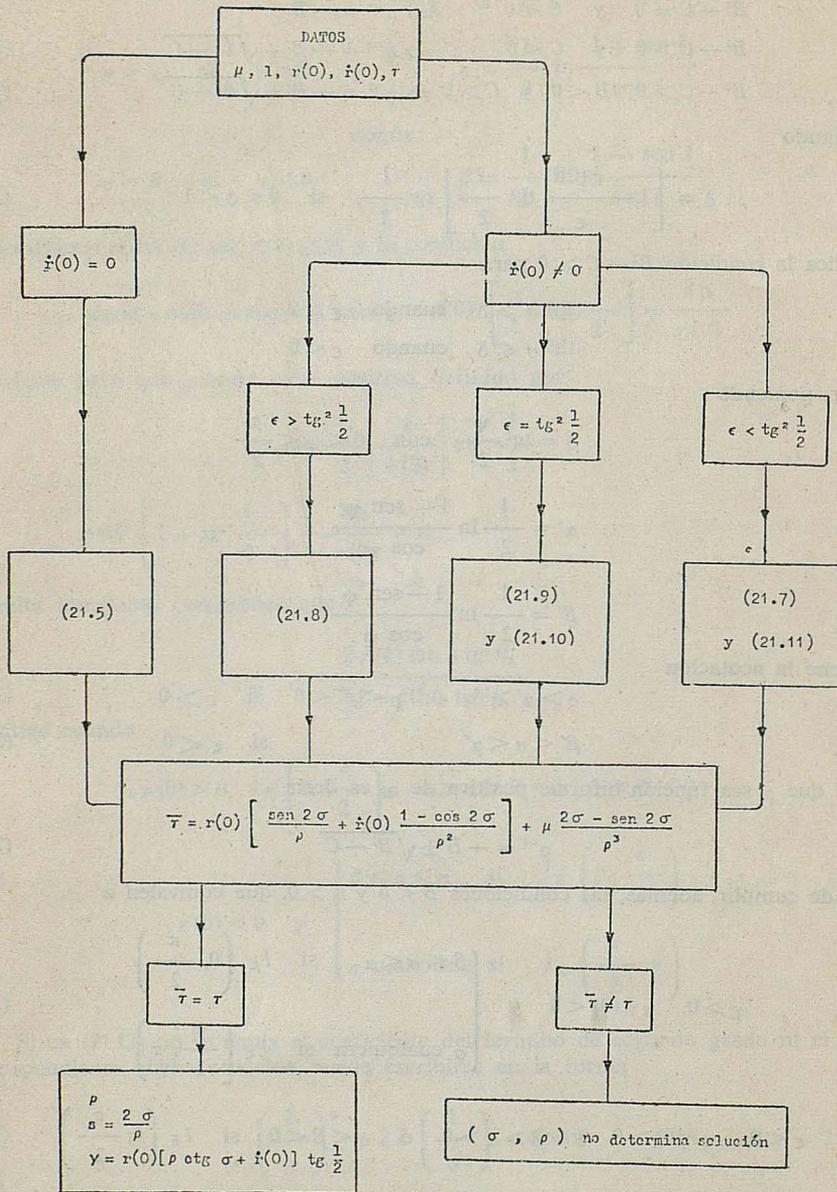


Diagrama 21.3

En el diagrama 21.3 se resume el método de cálculo para determinar las soluciones hiperbólicas del caso PV-T.

Cálculo práctico. — En el programa para calcular las órbitas PV-T hiperbólicas se ha utilizado igual denominación que en el correspondiente elíptico.

También el método seguido (acotación de σ y partición en subintervalos) es el mismo. La única diferencia estriba en que, según los datos, no exista a priori una cota superior de $|\sigma|$. Sin embargo, dada la precisión con que se ha trabajado, basta tomar $|\sigma| \ll B=9.211$, puesto que $1 - \text{th } 9.211 < 10^{-8}$.

22. Cálculo de las soluciones en el caso P-P-T

Los dos valores γ_0 que determina (15.9) son fundamentales para el cálculo de las soluciones en el caso P-P-T, y vienen dados por

$$\gamma_0^+ = \text{sen} \frac{l}{2} \left\{ \frac{1}{\mu \sqrt{rr(0)}} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \cos \frac{l}{2} \right] \right\}^{-1/2} > 0$$

$$\gamma_0^- = -\text{sen} \frac{l}{2} \left\{ \frac{1}{\mu \sqrt{rr(0)}} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} + \cos \frac{l}{2} \right] \right\}^{-1/2} < 0$$

Según (15.13), (15.21) y (15.22), si se cumple la condición

$$s_1^+ = \frac{2\sqrt{rr(0)}}{|\gamma_0^+|} \text{sen} \frac{l}{2} = \left\{ \frac{6}{\mu} \left[\tau - \frac{rr(0)}{\gamma_0^+} \text{sen } l \right] \right\}^{1/3} = s_2^+$$

existe solución parabólica con γ positivo, que viene dada por $h=0$, $\gamma = \gamma_0^+$, $s = s_i^+$ ($i=1, 2$). Del mismo modo, la igualdad

$$s_1^- = \frac{2\sqrt{rr(0)}}{|\gamma_0^-|} \text{sen} \frac{l}{2} = \left\{ \frac{6}{\mu} \left[\tau - \frac{rr(0)}{\gamma_0^-} \text{sen } l \right] \right\}^{1/3} = s_2^-$$

significa que los valores $h=0$, $\gamma = \gamma_0^-$, $s = s_i^-$ ($i=1, 2$), constituyen una solución parabólica con γ negativo.

Para caracterizar el valor de γ en las soluciones elípticas e hiperbólicas tendremos en cuenta la expresión

$$x(s/2; h) = \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{1}{\cos^{1/2}} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \mu \sqrt{rr(0)} \left(\frac{\text{sen } l/2}{\gamma} \right)^2 \right]$$

que en el caso elíptico, por ser $x(s/2; h) = \cos \frac{\rho s}{2}$, nos lleva a la acotación

$$-\cos \frac{l}{2} < \frac{\gamma}{|\gamma|} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \mu \sqrt{rr(0)} \left(\frac{\text{sen } l/2}{\gamma} \right)^2 \right] < \cos \frac{l}{2} \quad (22.1)$$

En cambio, para una solución hiperbólica es $x(s/2; h) = \text{ch} \frac{\rho s}{2} > 1$, y resulta la condición

$$\frac{\gamma}{|\gamma|} \left[\frac{r+r(0)}{2\sqrt{rr(0)}} - \mu \sqrt{rr(0)} \left(\frac{\text{sen } l/2}{\gamma} \right)^2 \right] > \cos \frac{l}{2} \quad (22.2)$$

Por otra parte, la ecuación (15.5), cuyo primer miembro es siempre positivo, exige que

$$\gamma > \frac{r r(0)}{\tau} \operatorname{sen} l \tag{22.3}$$

En resumen, las desigualdades (22.1), (22.2) y (22.3), junto con la tabla 15.1, permiten acotar γ del siguiente modo:

	$\gamma > 0$	$\gamma < 0$
ELIPSE	$\max \left\{ -\gamma_0^-, \frac{r r(0)}{\tau} \operatorname{sen} l \right\} < \gamma < \gamma_0^+$	$\frac{1}{\gamma_0^-} < \frac{1}{\gamma} < -\frac{1}{\gamma_0^+}$
HIPÉRBOLA	$0 < \frac{1}{\gamma} < \min \left\{ \frac{1}{\gamma_0^+}, \frac{\tau}{r r(0) \operatorname{sen} l} \right\}$	$\gamma_0^- < \gamma < 0$

Así, para cada valor de γ (o de $1/\gamma$) que pertenezca al correspondiente intervalo, se calcularán sucesivamente las cantidades

$$x(s/2; h) = \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{1}{\cos l/2} \left[\frac{r + r(0)}{2\sqrt{r r(0)}} - \mu \sqrt{r r(0)} \left(\frac{\operatorname{sen} l/2}{\gamma} \right)^2 \right]$$

$$y(s/2; h) = \frac{1}{2z(s; h)} = \frac{\sqrt{r r(0)}}{|\gamma|} \operatorname{sen} \frac{l}{2}$$

$$2h = [x^2(s/2; h) - 1]/y^2(s/2; h)$$

$$y(s; h) = 2x(s/2; h)y(s/2; h)$$

$$s = y(s; h) - \frac{2h}{\mu} \left[\tau - \frac{r r(0)}{\gamma} \operatorname{sen} l \right]$$

y se comprobará si el valor s así obtenido satisface la igualdad

$$x(s/2; h) = \begin{cases} \cos \frac{\rho s}{2} & \text{si } h < 0 \\ \operatorname{ch} \frac{\rho s}{2} & \text{si } h > 0 \end{cases} \tag{22.4}$$

donde, como siempre, $\rho = \sqrt{|2h|}$. En caso afirmativo, existe solución elíptica o hiperbólica, quedando completamente determinada por el par (h, γ) .

Cálculo práctico. — Se ha adoptado los siguientes intervalos de variación

$$\begin{aligned} \text{Para } \gamma & \begin{cases} [-\gamma_0^-, \gamma_0^+] & \text{elipses con } \gamma > 0 \\ [\gamma_0^-, 0.001 \gamma_0^-] & \text{hipérbolas con } \gamma < 0 \end{cases} \\ \text{y para } 1/\gamma & \begin{cases} [1/\gamma_0^-, -1/\gamma_0^+] & \text{elipses con } \gamma < 0 \\ [0.001/\gamma_0^+, 1/\gamma_0^+] & \text{hipérbolas con } \gamma > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

de modo que el cálculo de las soluciones se realiza de manera compacta, toda vez que los valores γ_0^+ y γ_0^- corresponden a posibles órbitas parabólicas.

Como fórmula de contraste se ha utilizado

$$DIF = \eta(s/2; h) = \begin{cases} \rho \operatorname{ctg}(\rho s/2) & \text{si } h < 0 \\ 2/s & \text{si } h = 0 \\ \rho \operatorname{cth}(\rho s/2) & \text{si } h > 0 \end{cases}$$

porque permite obtener las soluciones con más precisión que (22.4).

En los ejemplos numéricos calculados se ha tomado para las variables de control NUM, M, EPX, IMAX, los mismos valores que en los casos anteriores.

23. Cálculo de las soluciones en el caso V-V-T

Designando por $B = [\dot{r} - \dot{r}(0) \cos l] / \operatorname{sen} l$, podemos escribir la ecuación (16.2)₁ en la forma

$$\left[\frac{\gamma}{r(0)} - \varphi^- \right] \left[\frac{\gamma}{r(0)} - \varphi^+ \right] = -2h \quad (23.1)$$

donde $\varphi^- = B - \sqrt{B^2 + \dot{r}(0)^2}$, $\varphi^+ = B + \sqrt{B^2 + \dot{r}(0)^2}$.

Puesto que $B^2 + \dot{r}(0)^2 = 0$ implica las condiciones $\dot{r} = 0$ y $\dot{r}(0) = 0$, incompatibles con $0 < l < \pi$, resulta que φ^- y φ^+ no pueden anularse simultáneamente.

De (23.1) se deduce inmediatamente que el valor de $\frac{\gamma}{r(0)}$ correspondiente a una órbita solución, cumple, según la naturaleza de dicha solución, las condiciones siguientes:

$$\frac{\gamma}{r(0)} < \varphi^- \quad \text{ó} \quad \frac{\gamma}{r(0)} > \varphi^+ \quad (\text{solución elíptica}) \quad (23.2)_1$$

$$\frac{\gamma}{r(0)} = \varphi^- \quad \text{ó} \quad \frac{\gamma}{r(0)} < \varphi^+, \quad \frac{\gamma}{r(0)} \neq 0 \quad (\text{solución parabólica}) \quad (23.2)_2$$

$$\varphi^- < \frac{\gamma}{r(0)} < \varphi^+, \quad \frac{\gamma}{r(0)} \neq 0 \quad (\text{solución hiperbólica}) \quad (23.2)_3$$

Considerando la ecuación (16.2)₃ con la acotación de $\frac{\gamma}{r(0)}$ contenida en (23.2)₁, para el caso elíptico, se obtiene la condición

$$0 < |\gamma| < \mu [B^2 + \dot{r}(0)^2]^{-1/2} \quad (23.3)$$

que acota γ por ambos lados.

De acuerdo con lo anterior, para las soluciones elípticas del caso V-V-T, cada valor de γ que cumpla (23.3) determina un valor de $\frac{\gamma}{r(0)}$ en virtud de (16.2)₃. En cuanto a las

soluciones parabólicas e hiperbólicas, para cada valor de $\frac{\gamma}{r(0)}$ que satisfaga (23.2)₂ ó

(23.2)₃ se obtiene un valor γ mediante (16.2)₃. En cualquier caso, conocidos γ y $\frac{\gamma}{r(0)}$, calcularemos sucesivamente las cantidades.

$$2h = - \left[\frac{\gamma}{r(0)} - \varphi^- \right] \left[\frac{\gamma}{r(0)} - \varphi^+ \right]$$

$$\eta(s/2; h) = -\dot{r}(0) + \frac{\gamma}{r(0)} \operatorname{ctg} \frac{l}{2}$$

$$y(s/2; h) = [\eta^2(s/2; h) - 2h]^{-1/2}$$

$$x(s/2; h) = \eta(s/2; h) y(s/2; h)$$

$$y(s; h) = 2x(s/2; h) y(s/2; h)$$

$$s = y(s; h) - \frac{2h}{\mu} \left[\tau - 2\gamma y^2(s/2; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right]$$

Cuando el valor s hallado satisface la igualdad

$$\eta(s/2; h) = \begin{cases} \rho \operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} & \text{si } h < 0 \\ 2/s & \text{si } h = 0 \\ \rho \operatorname{cth} \frac{\rho s}{2} & \text{si } h > 0 \end{cases}$$

la terna (h, γ, s) determina una órbita solución.

Cálculo práctico. — Se ha utilizado el mismo método que en los casos anteriores, con igual notación y los mismos valores para las variables de control.

24. Cálculo de las soluciones en el caso P-V-T

La determinación de las órbitas solución en el caso $P-V-T$ puede efectuarse de manera compacta, siguiendo el proceso de cálculo que a continuación se indica.

Escribiendo (17.5) como una ecuación de segundo grado en la variable $\frac{\alpha}{\chi} \operatorname{tg} \frac{l}{2}$, es decir

$$\left\{ \frac{\alpha}{\chi} \operatorname{tg} \frac{l}{2} \right\}^2 + 2 \left[\frac{\chi}{\operatorname{sen} l} - \dot{r}(0) \right] \left\{ \frac{\alpha}{\chi} \operatorname{tg} \frac{l}{2} \right\} + \chi^2 - 2\dot{r}(0)\chi \operatorname{tg} \frac{l}{2} - \frac{2\mu}{r} \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] = 0$$

se observa que siempre existen dos soluciones distintas, ya que el discriminante

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\chi}{\operatorname{sen} l} - \dot{r}(0) \right]^2 - \chi^2 + 2\dot{r}(0)\chi \operatorname{tg} \frac{l}{2} + \frac{2\mu}{r} \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] = \\ & = [\chi \operatorname{ctg} l - \dot{r}(0)]^2 + \frac{2\mu}{r} \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \end{aligned}$$

es positivo ($\mu > 0$), cualesquiera que sean los datos y el valor de χ que se elija.

De este modo, para cada $\chi \neq 0$ se obtienen dos valores para h , en virtud de las igualdades

$$\frac{\alpha}{\chi} \operatorname{tg} \frac{l}{2} = \dot{r}(0) - \frac{\chi}{\operatorname{sen} l} \pm \left\{ [\chi \operatorname{ctg} l - \dot{r}(0)]^2 + \frac{2\mu}{r} \left[1 + \operatorname{tg}^2 \frac{l}{2} \right] \right\}^{1/2}$$

$$2h = \dot{r}(0)^2 - \alpha$$

y el correspondiente valor de γ se obtendrá calculando

$$\gamma = \left(\frac{r}{\chi} \right) \left\{ \left[-\dot{r}(0) \operatorname{sen} \frac{l}{2} + \chi \operatorname{cos} \frac{l}{2} \right]^2 - 2h \operatorname{sen}^2 \frac{l}{2} \right\}$$

de acuerdo con (17.4)₄.

Por último, a partir de (17.4)₁ y (17.4)₂, se hallarán las cantidades

$$\eta(s/2; h) = -\dot{r}(0) + \chi \operatorname{ctg} \frac{l}{2}$$

$$y^2(s/2; h) = [\eta^2(s/2; h) - 2h]^{-1}$$

$$y(s; h) = 2\eta(s/2; h) y^2(s/2; h)$$

$$s = y(s; h) - \frac{2h}{\mu} \left[\tau - 2\gamma y^2(s/2; h) \operatorname{ctg} \frac{l}{2} \right]$$

comprobando si el valor de s así obtenido satisface la igualdad

$$\eta(s/2; h) = \begin{cases} \rho \operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} & \text{si } h > 0 \\ 2/s & \text{si } h = 0 \\ \rho \operatorname{ctg} \frac{\rho s}{2} & \text{si } h < 0 \end{cases}$$

En caso afirmativo (h, γ, s) determinan una órbita solución.

Cálculo práctico. — En el presente caso, a diferencia de los anteriores, no se dispone de ninguna propiedad que permita acotar la variable $\chi = \frac{\gamma}{r(0)}$, pudiendo tomar, en principio, cualquier valor no nulo.

Esta deficiencia teórica, debida probablemente al método de aproximación elegido y que requiere un estudio posterior, puede evitarse en la práctica mediante estimación de los valores extremos de γ y $r(0)$, dentro del modelo dinámico que se considere, lo cual es siempre posible.

En los ejemplos numéricos calculados se ha tomado como dominio de variación para χ el definido por

$$0.001 \leq |\chi| \leq 1$$

que parece apropiado al modelo dinámico de un satélite en órbita terrestre.

Asimismo, los valores dados a las variables de control *NUM, M, EPX, IMAX*, han sido los utilizados en anteriores programas.

Agradecimientos

Deseamos expresar aquí nuestro profundo agradecimiento al Dr. D. Rafael Cid Palacios, por habernos sugerido el tema de este trabajo y por la constante ayuda que nos ha prestado durante su realización.

Asimismo, son acreedores a nuestra gratitud todos los compañeros del Departamento, por su colaboración desinteresada en todo momento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. M. L. BAKER, Jr. and M. W. MAKEMSON: *An Introduction to Astrodynamics*, Academic Press (1967).
- [2] B. BENIMA, J. R. CHERNIACK, B. G. MARSDEN, J. G. PORTER: *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 81 (1969).
- [3] R. CID: *Actas de la V Reunión de Matemáticas*, pp. 231-238, Madrid (1967).
- [4] A. D. DUBYAGO: *The determination of Orbits*, Macmillan Co. (1961).
- [5] P. R. ESCOBAL: *Methods of Orbit Determination*, Wiley (1965).
- [6] K. F. GAUSS: *Theoria Motus Corporum Cœlestium*, Little Brown (1857).
- [7] J. W. GIBBS: *Collected Works of J. W. Gibbs*, Yale Univ. Press (1957).
- [8] H. C. PLUMMER: *An Introductory Treatise on Dynamical Astronomy*, Dover Publications (1960).
- [9] H. POINCARÉ: *Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste*, Dover Publications (1957).
- [10] R. M. L. BAKER, J.: ARS Preprint No. 1220-60 (1960).
- [11] G. A. CHEBOTAREV: *Analytical and Numerical Methods of Celestial Mechanics*, Elsevier (1967).
- [12] R. L. DUNCOMBE, V. G. SZEBEHELY: *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 17 (1965).
- [13] R. H. GIESE: *Dynamics of rockets and satellites*, North-Holland (1965).
- [14] P. HERGET: *Astron. J.*, 70, 1 (1965).
- [15] E. KOSKELA, J. L. ARSENAULT: *Aeronautics Report S-981*, (1960).
- [16] A. H. MILSTEAD: *Preliminary Orbit Determination from Range and Altitude Measurements*, Aerospace Corp. (1962).
- [17] E. T. PITKIN, G. C. CARPENTER: *Cel. Mech.*, 1 (1969).
- [18] S. HERRICK: *A Universal Singularity-Free Determination of an Orbit from two Positions and Time-Interval*, IAU General Assembly, Brighton (1970).
- [19] P. KUSTAANHEIMO: *Ann. Univ. Turku Ser. AI.*, 73 (1964).
- [20] C. SIMÓ: *Solución al problema de Lambert mediante regularización*, Comunicación privada (1973).
- [21] E. L. STIEFEL, G. SCHEIFELE: *Linear and Regular Celestial Mechanics*, Springer-Verlag (1971).
- [22] S. HERRICK: COSPAR-IUTAM, IAU Conf. (1965).
- [23] K. STUMPF: *Himmelsmechanik*, Deuts. Verlag der Wissenschaften (1965).
- [24] S. HERRICK, A. LIU: *Aeronutronic Pub.*, No. C-365 (1959).
- [25] E. R. LANCASTER: *Cel. Mech.*, 2 (1970).

FORMULA DE SUMACION PARA POLINOMIOS ORTOGONALES SOBRE UNA CIRCUNFERENCIA CUALQUIERA

P O R

M. ALFARO

Departamento de Teoría de Funciones. Facultad de Ciencias.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

We obtain a summation formula for orthogonal polynomials on an arbitrary circumference, generalizing one of the so-called single summation formulas found in [2].

Subsequently we deduce some consequences; among them, one related to the location of roots of polynomials and other which allow us to simplify the recurrence formula obtained in [1].

I. Introducción

Es conocida la importancia que tienen las fórmulas de recurrencia y sumación, habitualmente llamadas de Christoffel-Darboux, en el estudio de los polinomios ortogonales (PO) sobre la circunferencia unidad U .

En nuestro trabajo [1], se ha generalizado la fórmula de recurrencia al caso de PO sobre una circunferencia cualquiera, dándose además una caracterización de la llamada extensión típica, que prueba la validez, en ese mismo caso, de la «conjetura de Vigil» (véase [6], pág. 69).

El presente artículo es continuación natural de [1], por lo que seguiremos haciendo uso de la misma notación que allí; deduciremos la fórmula de sumación para PO sobre una circunferencia cualquiera, así como algunas consecuencias; una de ellas proporciona un resultado respecto a la localización de raíces y otra nos permitirá dar una expresión de la fórmula de recurrencia más sencilla que la que obtuvimos en [1].

Creemos conveniente recordar que:

Dada una circunferencia γ de centro β ($\beta \in C$) y radio R , es decir, de ecuación $z\bar{z} - \beta\bar{z} - \bar{\beta}z + \beta\bar{\beta} - R^2 = 0$, la matriz m hermitiana definida positiva que define el producto escalar es tal que sus elementos satisfacen la condición

$$c_{p+1, q+1} - \beta c_{p, q+1} - \bar{\beta} c_{p+1, q} + \bar{\beta}\beta c_{pq} = R^2 c_{pq} \quad (p, q \geq 0) \quad (1)$$

estando entonces caracterizado dicho producto escalar por la relación

$$(z - \beta)P(z) \circ (z - \beta)Q(z) = R^2 P(z) \circ Q(z) \quad \forall P(z), Q(z) \in \Pi$$

de la que se sigue que el sistema $\{(z - \beta)P_h(z)\}_{h=0}^{n-1}$ es ortogonal, aunque no es una base

de Π_n . Añadiéndole un término constante, que tomaremos 1, se obtiene una base de Π_n

$$\{(z - \beta)P_h(z)\}_{h=0}^{n-1} \cup \{1\} \quad (2)$$

en la que los n términos ya existentes son ortogonales dos a dos, pero ninguno de ellos es ortogonal a 1.

El desarrollo del polinomio $P_n(z)$ según dicha base es

$$P_n(z) = \frac{e_n}{R^2} (z - \beta) P_{n-1}(z) - \frac{P_n(\beta)}{R^2} \sum_{h=0}^{n-1} \frac{B_h}{\Delta_h \Delta_{h-1}} (z - \beta) P_h(z) + \frac{\bar{\beta} P_n(\beta)}{R^2} (z - \beta) P_0(z) + P_n(\beta).$$

Normalizando, resulta la fórmula:

$$P_n(z) = \frac{1}{R^2} \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} (z - \beta) P_{n-1}(z) - \frac{P_n(\beta)}{R^2} \sum_{h=0}^{n-1} B_h (z - \beta) P_h(z) + \frac{\bar{\beta} P_n(\beta)}{R^2 \sqrt{e_0}} (z - \beta) P_0(z) + P_n(\beta)$$

que interesa poner en la forma

$$P_n(\beta) \left[\sum_{h=0}^{n-1} B_h (z - \beta) P_h(z) - \frac{\bar{\beta}}{\sqrt{e_0}} (z - \beta) P_0(z) - R^2 \right] = \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} (z - \beta) P_{n-1}(z) - R^2 P_n(z), \quad (3)$$

donde hemos llamado $B_h = 1 \circ z P_h(z)$ y $P_n(z)$ al polinomio normalizado $\frac{P_n(z)}{\sqrt{\Delta_n \Delta_{n-1}}}$

II. Fórmula de sumación

Sea $\gamma(z, y) = z\bar{y} - \beta\bar{y} - \bar{\beta}z + \beta\bar{\beta} - R^2$ y consideremos el desarrollo de $K_{n-1}(z, y)\gamma(z, y)$ según los elementos de la base (2), una vez normalizada:

$$K_{n-1}(z, y)\gamma(z, y) = \sum_{h=0}^{n-1} A_h(y) (z - \beta) P_h(z) + c;$$

si hacemos $z = \beta$, se tiene $c = -R^2 K_{n-1}(\beta, y)$, luego:

$$K_{n-1}(z, y)\gamma(z, y) = \sum_{h=0}^{n-1} A_h(y) (z - \beta) P_h(z) - R^2 K_{n-1}(\beta, y), \quad (4)$$

Multiplicando ambos miembros de esta igualdad por $(z - \beta) P_h(z)$ ($h = 0, 1, \dots, n-1$) (véase [4] página 23), se obtienen para los coeficientes $A_h(y)$ los siguientes valores:

$$A_0(y) = K_{n-1}(\beta, y) \left(B_0 - \frac{\bar{\beta}}{\sqrt{e_0}} \right)$$

$$A_h(y) = K_{n-1}(\beta, y) B_h \quad (h = 1, \dots, n-2)$$

$$A_{n-1}(y) = \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} P_n(y) + B_{n-1} K_{n-1}(\beta, y) \quad ;$$

que llevados a (4) nos dan, una vez simplificado el resultado

$$K_{n-1}(z, y) \gamma(z, y) = \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} \overline{P_n(y)} (z - \beta) P_{n-1}(z) + \\ + K_{n-1}(\beta, y) \left[\sum_{h=0}^{n-1} B_h(z - \beta) P_h(z) - \frac{\bar{\beta}}{\sqrt{e_0}} (z - \beta) P_0(z) - R^2 \right]$$

expresión que combinada con (3) se reduce a:

$$K_{n-1}(z, y) \gamma(z, y) = \sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} \overline{P_n(y)} (z - \beta) P_{n-1}(z) + \\ \frac{K_{n-1}(\beta, y)}{P_n(\beta)} \left[\sqrt{\frac{e_n}{e_{n-1}}} (z - \beta) P_{n-1}(z) - R^2 P_n(z) \right] \quad (5)$$

suponiendo $P_n(\beta) \neq 0$.

Solamente nos falta calcular $K_{n-1}(\beta, y)$. Para ello consideraremos el polinomio en dos variables

$$Q_{n-1}(z, y) = \begin{vmatrix} c_{00} & c_{10} & \dots & c_{n-1,0} & 1 \\ c_{01} & c_{11} & \dots & c_{n-1,1} & \bar{y} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{0,n-1} & c_{1,n-1} & \dots & c_{n-1,n-1} & \bar{y}^{n-1} \\ 1 & z & \dots & z^{n-1} & 0 \end{vmatrix}$$

Si en él, a cada columna excepto a la primera y a la última le restamos la anterior multiplicada por β y, posteriormente, a cada fila excepto a la primera y a la última, le restamos la anterior multiplicada por $\bar{\beta}$, teniendo en cuenta (1), se llega a

$$Q_{n-1}(z, y) = \begin{vmatrix} c_{00} & c_{10} - \beta c_{00} & \dots & c_{n-1,0} - \beta c_{n-2,0} & 1 \\ c_{01} - \bar{\beta} c_{00} & R^2 c_{00} & \dots & R^2 c_{n-2,0} & \bar{y} - \bar{\beta} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{0,n-1} - \bar{\beta} c_{0,n-2} & R^2 c_{0,n-2} & \dots & R^2 c_{n-2,n-2} & \bar{y}^{n-2} (\bar{y} - \bar{\beta}) \\ 1 & z - \beta & \dots & z^{n-2} (z - \beta) & 0 \end{vmatrix}$$

En particular, $Q_{n-1}(\beta, \beta) = -\Delta_{n-2} R^{2n-2}$, luego según [4] (página 21),

$$K_{n-1}(\beta, \beta) = -\frac{Q_{n-1}(\beta, \beta)}{\Delta_{n-1}} = \frac{R^{2n-2}}{e_{n-1}}$$

de donde se sigue que

$$|P_n(\beta)|^2 = K_n(\beta, \beta) - K_{n-1}(\beta, \beta) = \frac{R^{2n}}{e_n} - \frac{R^{2n-2}}{e_{n-1}} = R^{2n-2} \frac{R^2 e_{n-1} - e_n}{e_n e_{n-1}}$$

Si ahora en (5) hacemos $y = \beta$ y operamos, obtenemos:

$$\frac{K_{n-1}(\beta, z)}{P_n(\beta)} = \frac{e_n \overline{P_n(z)} - \sqrt{e_n e_{n-1}} (\bar{z} - \bar{\beta}) \overline{P_{n-1}(z)}}{R^2 e_{n-1} - e_n} \quad (6)$$

Por último, si en esta expresión ponemos $z = y$, sustituyendo en (5) resulta la fórmula de sumación buscada:

$$\begin{aligned} & K_{n-1}(z, y) (z \bar{y} - \beta \bar{y} - \bar{\beta} z + \beta \bar{\beta} - R^2) (R^2 e_{n-1} - e_n) = \\ & = R^2 \sqrt{e_n e_{n-1}} [(z - \beta) \overline{P_n(y)} P_{n-1}(z) + (\bar{y} - \bar{\beta}) \overline{P_{n-1}(y)} P_n(z)] - \\ & - e_n [(\bar{y} - \bar{\beta}) (z - \beta) \overline{P_{n-1}(y)} P_{n-1}(z) + R^2 \overline{P_n(y)} P_n(z)]. \end{aligned}$$

Esta fórmula generaliza la de sumación simple para PO sobre U , obtenida en [2] (capítulo I, apartado V).

III. Consecuencias

1) Como $|P_n(\beta)|^2 = \frac{R^{2n}}{e_n} - \frac{R^{2n-2}}{e_{n-1}} \geq 0$, tenemos que

$$R^2 e_{n-1} \geq e_n \quad \forall n \in N$$

siendo válido el signo igual sí y sólo si β es raíz de $P_n(z)$.

En los casos $R \leq 1$, la sucesión de los excesos $\{e_n\}_1^\infty$ es monótona no creciente, luego convergente, por ser los excesos positivos. Además, si $R < 1$, $\lim e_n = 0$ y si $R = 1$, $\lim e_n \geq 0$.

En los casos $R > 1$, la sucesión $\left\{ \frac{e_n}{e_{n-1}} \right\}$ está acotada superiormente por R^2 .

2) Cálculo de $B_{n-1} = 1 \circ z P_{n-1}(z)$.

Según se vio en [4], $K_{n-1}(z, y) \circ T(z) = \overline{T(y)}$ siempre que el grado de $T(z)$ sea menor o igual que $n-1$, por lo que se sigue de (6) la relación:

$$\overline{T(\beta)} = - \frac{\overline{P_n(\beta)} \sqrt{e_n e_{n-1}}}{R^2 e_{n-1} - e_n} (z - \beta) P_{n-1}(z) \circ T(z).$$

Operando se llega a

$$(z - \beta) P_{n-1}(z) \circ T(z) = - \frac{\overline{T(\beta)} \overline{P_n(\beta)} \sqrt{e_n e_{n-1}}}{R^{2n-2}} \quad \forall T(z) \in \Pi_{n-1}$$

En particular si $T(z) \equiv 1$, resultan

$$B_{n-1} = 1 \circ z P_{n-1}(z) = - \frac{\overline{P_n(\beta)} \sqrt{e_n e_{n-1}}}{R^{2n-2}}$$

y su equivalente

$$B_{n-1} = 1 \circ z P_{n-1}(z) = - \frac{\overline{P_n(\beta)}}{R^{2n-2}}$$

FORMULA DE SUMACION PARA POLINOMIOS ORTOGONALES

3) El valor de B_{n-1} que acabamos de obtener nos permite escribir la siguiente expresión, más simplificada, de la fórmula de recurrencia hallada en [1]:

$$R^2 \Delta_{n-2} P_{n-1}(\beta) P_n(z) - R^2 [\Delta_{n-1} P_{n-1}(\beta)(z-\beta) + \Delta_{n-2} P_n(\beta)] P_{n-1}(z) + \Delta_{n-1} P_n(\beta)(z-\beta) P_{n-2}(z) = 0 \quad (7)$$

4) Consideremos dos polinomios consecutivos $P_{n-1}(z)$ y $P_n(z)$. Si $P_n(z)$ no admite la raíz β , no tiene ninguna raíz en común con $P_{n-1}(z)$. En efecto, si α ($\alpha \neq \beta$) fuese raíz de $P_{n-1}(z)$ y $P_n(z)$ se tendría según (7) que α sería también raíz de $P_{n-2}(z)$. Reiterando el proceso para los subíndices decrecientes se llega a que α debe ser raíz de $P_0(z)$, lo cual es absurdo.

En caso contrario, es decir si $P_n(\beta) = 0$, la fórmula (7) se reduce a

$$P_{n-1}(\beta) P_n(z) = e_{n-1} P_{n-1}(\beta)(z-\beta) P_{n-1}(z)$$

expresión de la que se sigue que o bien $P_{n-1}(\beta) = 0$ o bien $P_n(z)$ tiene como raíces las $n-1$ de $P_{n-1}(z)$. (Estas dos posibilidades no tienen por qué excluirse mutuamente).

5) *Proposición 1.* — Las raíces de los polinomios $\{P_n(z)\}$ son interiores al círculo limitado por γ .

Demostración. — Basta tener presente que todas las raíces de $P_i(z)$ ($i = 1, \dots, n-1$) están contenidas en el interior de la cápsula convexa de las raíces de una extensión típica cualquiera de $\{P_i(z)\}_{i=0}^{n-1}$, que están situadas sobre la circunferencia γ . (Véase [5], pág. 357 y [1], pág. 17). \ddagger

Como la demostración anterior es válida para cualquier extensión típica, podemos precisar más el resultado de la proposición 1:

Proposición 2. — Todas las raíces de los polinomios $P_i(z)$ ($i = 1, \dots, n-1$) pertenecen al interior del conjunto convexo K , intersección de las cápsulas convexas de las raíces de todas las extensiones típicas posibles de $\{P_i(z)\}_{i=0}^{n-1}$.

Esta propiedad es la generalización a *PO* sobre una circunferencia cualquiera, de la hallada para la circunferencia unidad en [2].

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALFARO, M. — *Sobre polinomios ortogonales. Fórmula de recurrencia y extensión típica para una circunferencia cualquiera.* Actas de la XI RAME. Murcia, 1970.
- [2] ALFARO, M. — *Teoría paramétrica de polinomios ortogonales sobre la circunferencia unidad.* (Tesis doctoral). Zaragoza, 1973.
- [3] GERONIMUS, Ya. L. — *Polynomials Orthogonal on a Circle and Interval.* Int. Ser. App. Math. Vol. 18, Pergamon Press 1960.
- [4] VIGIL, L. — *Sobre propiedades formales de polinomios ortogonales. Sumatoria y recurrencia.* Rev. Ac. Ciencias tomo LXIII, Madrid, 1969.
- [5] VIGIL, L. — *Sobre propiedades formales de polinomios ortogonales. Ceros y constantes de Christoffel.* Rev. Ac. Ciencias tomo LXIII, Madrid 1969.
- [6] VIGIL, L. — *Polinomios ortogonales sobre curvas algebraicas reales.* Actas de la XI RAME. Murcia, 1970.

UN NUEVO CAMINO PARA LA OBTENCIÓN DE ISOTIOCIANOALANOS Y SUS COMPUESTOS DE ADICIÓN CON ÉTERES Y AMINAS

P O R

R. USÓN y F. IBÁÑEZ

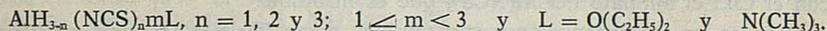
Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Abstract

Compounds of the general formula $\text{AlH}_{3-n}(\text{NCS})_n\text{mL}$ (where $n = 1, 2$ and 3 ; $1 \leq m < 3$; $L = 0$ (C_2H_5)₂ and $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), were prepared by a new method which does not require the use of SCNH and can be carried out at room temperature.

Introducción

En un trabajo anterior (1) hemos descrito la preparación y estudio de los compuestos denominados de una manera general como isotiocianoalanos en forma de sus aductos con éter dietílico y trimetilamina, que responden a la fórmula general.



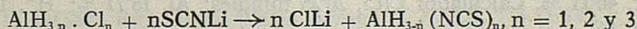
Estos compuestos fueron preparados mediante una reacción que obedece al mecanismo general de desprendimiento de H_2 entre un compuesto con $\text{H}^{-\delta}$ en su molécula (AlH_3) y otro con $\text{H}^{+\delta}$ (SCNH) (2).

Las reacciones que llevaban a la obtención de estos compuestos eran muy violentas y requerían condiciones especiales de trabajo (aparato de alto vacío y baja temperatura -80°C), por lo que la preparación de estos compuestos resultaba muy engorrosa. La sustitución de los átomos de Cl de los cloroalanos por el grupo SCN del SCNLi debería estar favorecida por la precipitación del CLi insoluble en el medio de reacción (éter). Esto nos llevaría a la obtención de estos compuestos por otro camino distinto que exigiría condiciones de reacción mucho más suaves. Esto sucede en efecto. En esta parte explicamos los resultados obtenidos en la preparación de isotiocianoalanos en forma de sus aductos con éter etílico y trimetilamina.

Discusión

A) Reacción entre «cloroalanos» y SCNLi en disolución etérea.

La sustitución del cloro por el grupo SCN tiene lugar cuando una solución etérea del derivado clorado correspondiente es agitada a temperatura ambiente con SCNLi anhidro (3), durante 1 hora.

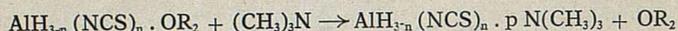


Las reacciones son muy rápidas apareciendo inmediatamente un precipitado de CLi insoluble en éter y los datos analíticos revelan que las primeras $n = 1$ y 2 transcurren total-

mente, mientras que la tercera $n = 3$ lleva hasta un rendimiento del 90 %. Mediante filtración del CILi y evaporación del éter a vacío se separan los éteratos sólidos de los isotiocianoalanos, $\text{AlH}_{3-n}(\text{NCS})_n \cdot m \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($n = 1, m = 1$), ($n = 2, m = 1,7$); ($n = 3, m = 2$). Los datos analíticos concuerdan con los compuestos descritos en un trabajo anterior (1).

B) Compuestos de adición de los isotiocianoalanos con trimetilamina. Los aductos con trimetilamina han sido preparados mediante dos procedimientos distintos.

1) Por desplazamiento del éter por trimetilamina, que transcurre según el esquema

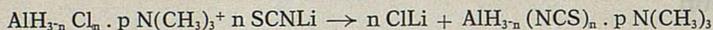


donde

$$(n = 1, p = 1 \text{ y } 2), (n = 2, p = 2 \text{ y } 2'50), (n = 3, p = 2'6 \text{ y } 3).$$

La reacción entre disoluciones etéreas de isotiocianoalanos con una disolución de trimetilamina en éter conduce a la obtención de nuevos aductos: el $\text{AlH}(\text{NCS})_2 \cdot 2'5 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 3 \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Estos aductos no son estables en vacío a temperatura ambiente pues van perdiendo trimetilamina hasta llegar al $\text{AlH}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 2'6 \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, respectivamente.

2) Por reacción entre disoluciones etéreas de los aminatos de los cloroalanos con SCNLi. Se llega mediante precipitación de CILi a la obtención de los aminatos de los isotiocianoalanos.



$$n = (1, 2 \text{ y } 3) \quad 1 \leq p \leq 3.$$

En la reacción entre AlCl_3 y SCNLi, ($n = 3$), en la relación molar 1:3 precipita conjuntamente con el CILi el aminato del $\text{Al}(\text{NCS})_3$, que es insoluble.

Los aminatos de los isotiocianoalanos son también como los éteratos muy sensibles a la humedad y el motivo de su preparación por el método 2, ha sido el suprimir etapas intermedias con objeto de disminuir los riesgos de descomposición por hidrólisis en su manipulación.

Experimental

Los datos analíticos revelan que concuerdan con los compuestos obtenidos según el procedimiento (1).

C) Estudio estructural. — Los espectros I.R. y los pesos moleculares revelan que se trata de los mismos compuestos que los ya preparados según (1).

Los espectros I.R. fueron realizados en un espectrofotómetro Beckman I.R. 20 A (rango $4000\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$) en suspensión de nujol. Los pesos moleculares fueron determinados por crioscopia usando un termómetro Beckman.

I $[\text{AlH}_2(\text{NCS}) \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. — A una disolución etérea de AlH_2Cl conteniendo 20'25 mmoles se añaden 20'25 mmoles de SCNLi en éter.

La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 1 hora.

Se filtra el precipitado de CILi y la solución se evapora a vacío dando un residuo blanco de (I). Encontrado: mmoles de CILi precipitado 19'88; Al, 17'08 %; H-, 1'18 %; SCN, 35'63 %, Eter, 46'11 %. Calculado: CILi, 20'25 mmoles; Al, 16'77 %; H-, 1'24 %, SCN, 36,03 %; Eter, 45'96 %.

II $[\text{AlH}_2(\text{NCS}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]$. — A una disolución etérea de $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, conteniendo 20'87 mmoles se añaden 20'87 mmoles de SCNLi en éter. Se agita a temperatura ambiente

1 hora, se filtra el precipitado de $\text{C}(\text{NCS})_2$ y se destila el éter a vacío dando un sólido blanco de (II). Encontrado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado 20 mmoles; Al, 18'04 %; H-, 1'26 %; SCN, 37'66 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 43'04 %. Calculado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ 20'87 mmoles; Al, 18'49 %; H-, 1'37 %; SCN, 39'72 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 40'42 %.

III $[\text{AlH}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3]$. — A una disolución etérea de $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ conteniendo 33'4 mmoles se añaden 33'4 mmoles de SCNLi . Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y se filtra el $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado. La solución resultante por evaporación del éter a vacío deja un sólido blanco de (III). Encontrado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado 32'1 mmoles; Al, 12'86 %; H-, 0,92 %; SCN, 28'11 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 58'11 %. P.M. 217. Calculado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ 33'4 mmoles; Al, 13'17 %; H-, 0'98 %; SCN, 28'29 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 57'56 %. P.M. del monómero 205.

IV $[\text{AlH}(\text{NCS})_2 \cdot 1'7 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. — Sobre una disolución etérea de AlHCl_2 conteniendo 19'77 mmoles se añaden 39'55 mmoles de SCNLi en éter. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, se separa el precipitado de $\text{C}(\text{NCS})_2$ por filtración y la solución resultante se evapora quedando un sólido blanco de (IV). Encontrado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado 38'1 mmoles; Al, 9'90 %; H-, 0'35 %; SCN, 43'14 %. Eter, 46'61 %; P.M. 282. Calculado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ 39'55 mmoles; Al, 10'00 %; H-, 0'37 %; SCN, 42'96 %; Eter, 46'67 %. P.M. monómero 270.

V $[\text{AlH}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}(\text{CH}_3)_3]$. — A una disolución etérea de $\text{AlH}(\text{NCS})_2$ conteniendo 16'70 mmoles se añaden 33'40 mmoles de SCNLi en éter. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente, se filtra el precipitado de $\text{C}(\text{NCS})_2$ y de la solución que quedã se evapora el éter dando un sólido blanco de (V). Encontrado $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado 31 mmoles; Al, 10'10 %; H-, 0,35 %; SCN, 44 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 45'55 %. P.M. 286. Calculado $\text{C}(\text{NCS})_2$ 33'4 mmoles; Al, 10'3 %; H-, 0,38 %; SCN, 44'27 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 45'04 %. P.M. del monómero 262.

VI $[\text{AlH}(\text{NCS})_2 \cdot 2'5\text{N}(\text{CH}_3)_3]$. — A 10 mmoles de una solución etérea de $\text{AlH}(\text{NCS})_2$ se añade trimetilamina hasta llegar a una relación de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: Al de 4:1. La solución se tiene en agitación durante 1 hora y se destila el éter y el exceso de amina a vacío a -20°C quedando un sólido blanco de aspecto cristalino cuyo análisis dio: Al, 9'11 %; H-, 0,30 %; SCN, 40'93 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 49'67 %. Las relaciones molares tomando como Al, 1, son Al: H-: SCN: $\text{N}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 0'91 : 2'1 : 2'52$.

Este sólido sometido en vacío a temperatura ambiente pierde trimetilamina hasta llegar al aducto con 2 moléculas de amina por mol de aluminio.

VII $[\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. — A una disolución etérea de AlCl_3 conteniendo 18'8 mmoles se añaden 56'4 mmoles de SCNLi en éter. La solución se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Aparece un precipitado blanco muy voluminoso identificado como una mezcla de $\text{C}(\text{NCS})_2$ y $\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La solución resultante se evapora a sequedad y el precipitado se trata con benceno anhidro. Por evaporación de esta disolución bencénica a vacío se obtuvo un sólido blanco de (VII). Encontrado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ precipitado 47'2 mmoles; Al, 7'86 %; SCN, 51'69 %; Eter, 40'45 %. P. M. 296. Calculado: $\text{C}(\text{NCS})_2$ 56'4 mmoles; Al, 7'73 %; SCN, 49'88 %; Eter, 42'39 %. P. M. de monómero 349.

VIII $[\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{N}(\text{CH}_3)_3]$. — A una disolución etérea de $\text{Al}(\text{NCS})_3$ conteniendo 3 mmoles se añaden 15 mmoles de $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ en éter. Se produce un precipitado blanco. Se tiene en agitación durante 1 hora a -25°C y se destila el éter y el exceso de amina a esa temperatura quedando un residuo blanco de VIII. Encontrado: Al, 7'20 %; SCN, 47'56 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 45,24 %. Calculado: Al, 7'14 %; SCN, 47'09 %; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 45'77 %.

Este sólido sometido a vacío a temperatura ambiente pierde trimetilamina hasta llegar al aducto $\text{Al}(\text{NCS})_3 \cdot 2'6 \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

BIBLIOGRAFIA

1. R. USÓN, F. IBÁÑEZ: Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, XXIX, 113 (1974).
2. E. WIBERG, K. MOEDRITZER, R. USÓN: Rev. Acad. Cienc. Zaragoza, IX, 91 (1964).
3. G. MELLINS: *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH (1960), 20, pág. 503.

PROCESOS SOLVOLITICOS DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO*

P O R

R. USÓN, V. RIERA y J. VICENTE

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza

Abstract

The solvolytic reactions of benzoyl chloride with both hydrated (Be, Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Hg²⁺, Hg₂²⁺, Al, Bi, La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Th) and anhydrous (Sr, Ba, Ag and Pb) nitrates are studied.

The end products of the reactions were anhydrous, hydrated or/and solvated (with benzoic acid) chlorides, benzoates (Be, Al, Th) or chloride-benzoates (Mg, Cr, Fe). A mechanism is proposed which justifies those results and the observed release of Cl₂ and NO₂ (together with HCl in the case of hydrated nitrates). Generally it can be said that anhydrous chlorides are obtained when starting from anhydrous or hydrated nitrates of cations with poor polarisation power and hydrated chlorides when the cations have greater polarisation power and when working at lower temperature. Solvated chlorides with benzoic acid (in stoichiometric amounts) are obtained only under specific conditions with the nitrates of La, Mn and Co. Benzoates and chloride-benzoates are obtained with the cations of greatest polarisation power.

The IR spectra, Debyogramms, of some of the benzoates and chloride-benzoates are given and discussed.

Introducción

La reactividad del cloruro de benzoilo (ClBz) frente a compuestos inorgánicos ha sido poco estudiada si se compara con la mayor atención prestada a su homólogo cloruro de acetilo (ClAc)⁽¹⁻⁸⁾.

Ambos cloruros de ácido presentan una conductividad parecida⁽⁹⁾, pero la temperatura de ebullición del de benzoilo es muy superior (197°C frente a 49°C el de acetilo) lo que permitía pensar no sólo en la posibilidad de reacción sino en una extensión del estudio a temperaturas no investigadas en cloruro de acetilo.

Existen, de otra parte, datos del comportamiento de numerosos nitratos metálicos con cloruro de acetilo⁽⁴⁾ lo que nos daba la posibilidad de establecer una comparación entre ambos, en cuanto a reactividad.

* Este trabajo constituyó la Tesis Doctoral del Dr. Vicente que fue leída el día 30 de noviembre de 1973 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

Discusión de los resultados

Se han estudiado reacciones con nitratos, anhídros e hidratados, de cationes de elementos representativos, de transición y de transición interna. Los nitratos de metales alcalinos y talio (I) habían sido estudiados con anterioridad⁽¹⁰⁾.

Los resultados obtenidos y su discusión se hace agrupando los nitratos estudiados según su clasificación en el Sistema de Periodos.

Nitratos de elementos alcalinotérreos

Han sido estudiados los nitratos hidratados de berilio, magnesio y calcio y los anhídros de estroncio y bario. Los productos obtenidos, así como las condiciones experimentales, se resumen en la Tabla A. Las cantidades de reactivos y condiciones de reacción, así como las propiedades y análisis del producto de la misma, se recogen en la PARTE EXPERIMENTAL.

TABLA A

Resultados obtenidos en las reacciones de los nitratos alcalinotérreos con cloruro de benzoilo

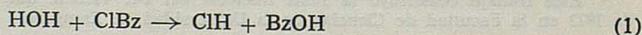
Exp.	Nitrato	Tiempo-h.	Temp. °C	Producto obtenido
1.1	(NO ₃) ₂ Be.xH ₂ O ^a	113	20	Cl ₂ Be.x ₁ H ₂ O ^b (I)
1.3	(NO ₃) ₂ Be.xH ₂ O ^a	98	90-100	(BzO) ₆ Be ₄ O (II)
1.4	(NO ₃) ₂ Be.xH ₂ O ^a	17	Reflujo	(BzO) ₆ Be ₄ O ^c (II)
1.5	(NO ₃) ₂ Be.xH ₂ O ^a	17	Reflujo	(BzO) ₂ Be ^c (III)
2.1	(NO ₃) ₂ Mg.6H ₂ O	17	70-80	Cl ₂ Mg.x ₂ H ₂ O ^b (IV)
2.2	(NO ₃) ₂ Mg.6H ₂ O	60	70-80	Cl ₂ Mg.x ₃ H ₂ O.y ₁ BzOH ^b (V)
2.3	(NO ₃) ₂ Mg.6H ₂ O	6	Reflujo	ClMg(OBz) (VI)
3.1	(NO ₃) ₂ Ca.4H ₂ O	60	70-80	Cl ₂ Ca.H ₂ O.y ₂ BzOH ^b (VII)
3.2	(NO ₃) ₂ Ca.4H ₂ O	24	Reflujo	Cl ₂ Ca.H ₂ O (VIII)
3.3	(NO ₃) ₂ Ca.4H ₂ O	51	Reflujo	Cl ₂ Ca.H ₂ O.y ₃ BzOH ^b (IX)
4.1	(NO ₃) ₂ Sr	32-100	Reflujo	Cl ₂ Sr ^d (X)
5.1	(NO ₃) ₂ Ba	18	Reflujo	Cl ₂ Ba (XI)

^a El valor de x determinado en uno de los ensayos fue 6,22. El nitrato de partida se presenta como una suspensión de cristales en una disolución saturada del mismo. ^b Valores de x e y: x₁ = 6; x₂ = 4,5; x₃ = 2,3; y₁ = 2,3; y₂ = 1,8; y₃ = 1,1. ^c En Exp. 1.4 se utiliza una proporción ClBz/(NO₃)₂Be.xH₂O mayor (2,8 veces) que en Exp. 1.5. ^d Se obtiene impurificado con subproductos orgánicos de la reacción.

En todos los casos, por tanto, el anión nitrato de la sal de partida es desplazado ya por cloruro ya por benzoato, obteniéndose especies distintas, cloruros anhídros (X, XI), cloruros hidratados (I, IV, VIII), cloruros hidratados y solvatados con ácido benzoico (V, VII, IX), benzoatos (II, III) y clorurobenzoatos (VI) de los cationes correspondientes.

Los productos que formulamos de manera general Cl₂Me.xH₂O.yBzOH no deben corresponder a especies definidas y los coeficientes x e y han de ser entendidos como el resultado de la situación media de solvatación del catión.

En todos los casos el valor de x es inferior al grado de hidratación inicialmente existente en la sal de partida, de forma que ha debido de producirse la solvolisis parcial del agua de hidratación según (1)



lo que se comprueba, además, por la observación del desprendimiento de ClH siempre que se parte de un nitrato hidratado y la existencia de ácido benzoico en algunos de los productos obtenidos.

Este comportamiento del cloruro de benzoilo frente al agua de hidratación representa una diferencia sustancial con relación al observado en cloruro de acetilo⁽¹¹⁻⁶⁾ puesto que éste reacciona siempre con la totalidad del agua presente en la sal cualquiera que sea la forma en que se encuentre ligada (aniónica, de red, de coordinación, etc.). El cloruro de benzoilo, por el contrario, tiene un comportamiento más matizado, como se pone de manifiesto si se compara su acción sobre los nitratos de magnesio y calcio en las experiencias 2.1 y 3.1, donde el tiempo y la temperatura de reacción son idénticos y donde el descenso en el poder polarizante del catión debe ser el responsable de un grado de hidratación inferior en (VII).

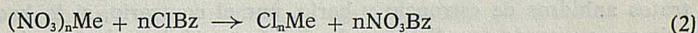
Es pues en este disolvente donde se establece una competencia entre el poder polarizante del catión y la tendencia a la hidrólisis del cloruro de benzoilo; así, en la reacción con el nitrato de berilio (Exp. 1.1), donde el poder polarizante del catión es tan elevado, éste no sólo es capaz de retener las cuatro moléculas de agua asociadas en el acucación $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ sino que ejerce suficiente influencia sobre más moléculas de agua que eluden, por tanto, el ataque del disolvente.

En las reacciones con nitrato cálcico una de las moléculas de agua debe encontrarse más fuertemente ligada al catión ya que es la única que soporta el ataque del cloruro de benzoilo a reflujo (Exp. 3.2) lo que está de acuerdo con la estabilidad térmica de la especie $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ que sólo por calentamiento a 260°C da el cloruro anhidro⁽¹¹⁻¹²⁾.

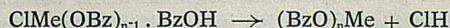
La solvatación con ácido benzoico debe producirse cuando el catión se encuentra deshidratado por debajo de un cierto nivel, que depende en cada caso del catión que consideremos. De manera que cuando se trata de Be^{2+} no se produce dada su alta hidratación ($x_1 = 6$ en Exp. 1.1) e igualmente ocurre en la Exp. 2.1 con nitrato de magnesio ($x_2 = 4.5$), pero aquí, prolongando el tratamiento, se produce una deshidratación parcial ($x_3 = 2,3$ en Exp. 2.2.) y consiguientemente la solvatación con ácido benzoico ($y_1 = 2,3$).

No resulta apreciable la solvatación de los cloruros obtenidos de estroncio y bario, lo que está de acuerdo con la naturaleza de los cationes. Subproductos de la reacción entre ellos anhídrido benzoico, impurifican el cloruro de estroncio obtenido confiriéndole color rosa que no desaparece tras un intenso lavado con disolventes orgánicos.

La formación de benzoatos y clorurobenzoatos tiene lugar sólo para los cationes más polarizantes (Be^{2+} y Mg^{2+}) siendo su formación posterior, en el primero de los casos, a la del cloruro correspondiente. Este hecho se ha comprobado en una experiencia realizada a $70-80^\circ\text{C}$ durante 13 horas solamente (Exp. 1.2 no recogida en Tabla A) donde se obtiene un producto con relación atómica Cl/Be de 0,62. Cuando se eleva la temperatura hasta la de reflujo, la eliminación del cloruro es ya total a las 17 horas de tratamiento (Exp. 1.4), lo que puede ser interpretado si admitidos que el cloruro de berilio obtenido inicialmente, a través de la reacción de intercambio aniónico (2) que, por su validez general, expresamos según:



se descompone a través de los procesos (3) y siguientes, previa solvatación con ácido benzoico.

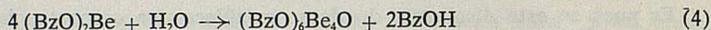


La obtención de $\text{ClMg}(\text{OBz})$ supone la interrupción de estos procesos en la primera etapa mientras que los benzoatos de berilio se obtienen cuando la sustitución es total.

Nos consta en el caso del berilio la gran influencia que la proporción entre los reactivos tiene sobre la obtención de uno u otro benzoato, puesto que la única diferencia en-

tre las experiencias 1.4 y 1.5, a través de las cuales se obtienen, reside en que en la primera la relación molar de los reactivos es 2,8 veces superior a la utilizada en la segunda.

Ambos benzoatos habían sido preparados con anterioridad⁽¹³⁻¹⁴⁾, aunque escasamente estudiados. En lo que respecta a su solubilidad están de acuerdo con lo que se describe, de manera que el benzoato básico $(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}$, es soluble en disolventes orgánicos y el neutro $(\text{BzO})_2\text{Be}$, insoluble. El punto de fusión del benzoato básico es, así mismo, coincidente (encontrado 320°C y descrito $317-318^\circ\text{C}$). En la determinación del punto de fusión del benzoato neutro se aprecia al microscopio su transformación (de amorfo a cristalino), a partir de 250°C , en otro producto que funde a 320°C . Esta transformación debe producirse como consecuencia de la hidrólisis del benzoato neutro, según el proceso (4), que da lugar a ácido benzoico y benzoato básico y que

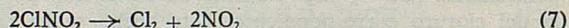
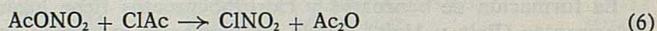
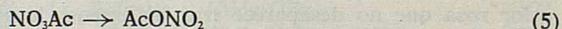


también tiene lugar cuando se calienta en dedo frío a vacío. El peso molecular determinado para el benzoato básico preparado por nosotros está, así mismo, de acuerdo con el calculado para su estequiometría. No existe dato alguno sobre sus espectros I.R.

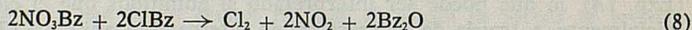
El método preparativo utilizado por nosotros para la obtención de $(\text{BzO})_2\text{Be}$ resulta muy simple en comparación con los que proponen otros autores, por cuanto no requiere la utilización de Cl_2Be anhídrido⁽¹⁶⁾ ni son precisas dos etapas de reacción⁽¹⁵⁾.

La especie $\text{ClMg}(\text{OBz})$ debe ser considerada como un compuesto definido y no una mezcla equimolecular, dadas las diferencias entre su espectro I.R. y el del $(\text{BzO})_2\text{Mg}$, así como entre su difractograma Debye-Scherrer y el del Cl_2Mg . Más adelante se recogen los resultados de la aplicación de ambas técnicas tanto a estos benzoatos como a los obtenidos de otros cationes.

En todas las reacciones se observó el desprendimiento de Cl_2 y NO_2 , además de ClH cuando los nitratos eran hidratados, comportamiento que coincide con el descrito en cloruro acetilo⁽⁴⁾ y que se indicó era consecuencia de la descomposición del nitrato de acetilo, formando de manera semejante a la indicada en el proceso (2), siguiendo la secuencia de reacciones (5), (6) y (7), que puede ser



extendida a nuestro caso resumiéndola según el proceso total (8) según el cual se forma cloro, dióxido de nitrógeno y anhídrido benzoico.



Según⁽⁴⁾, el cloruro de acetilo no reacciona ni a la temperatura de reflujo con los nitratos anhidros de estroncio y bario, por el contrario, si lo hace con el tetrahidrato del primero o cuando se adicionan disolventes orgánicos donores (ácido o anhídrido benzoico, acetona) al segundo. Se interpretan estos hechos aceptando que el mayor poder polarizante del catión desnudo, doblemente cargado, disminuye el carácter nucleofílico de los aniones nitrato, dificultando la reacción de intercambio aniónico (proceso 2). La presencia de un agente donador, agua o disolventes orgánicos, disminuye dicho poder polarizante y permite la iniciación del proceso, el cual continúa como comprobaron por el resultado obtenido, hasta la total sustitución de los iones nitrato por cloruro. La eliminación del agua de hidratación, en el primero de los casos, no supone inconveniente para la prosecución del proceso por cuanto el ácido acético, producido en la hidrólisis del cloruro de acetilo, puede sustituirla como agente donador.

En nuestro caso una mayor temperatura puede permitir la iniciación del proceso de intercambio aniónico y el anhídrido benzoico, formado según el proceso (8), ejercerá

PROCESOS SOLVOLITICOS DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

el mismo efecto que acabamos de comentar realiza el agua o los disolventes orgánicos donores en las reacciones con cloruro de acetilo.

Nitratos de elementos de los grupos b

El estudio comprende a los nitratos hidratados de Cu, Zn, Cd, Hg²⁺, Hg₂²⁺, Al y Bi y a los anhidros de Ag y Pb.

En la Tabla B se recogen las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con estos nitratos.

TABLA B

Resultados obtenidos en las reacciones de los nitratos de los grupos b con cloruro de benzoilo

Exp.	Nitrato	Tiempo h.	Temp. °C	Producto obtenido
6.1	(NO ₃) ₂ Cu.6H ₂ O	41	120	Cl ₂ Cu (XII)
7.1	NO ₃ Ag	312 ^a	20 y 120	ClAg (XIII)
8.1	(NO ₃) ₂ Zn.6H ₂ O	70	90-100	Cl ₂ Zn.x ₁ H ₂ O.y ₁ BzOH ^b (XIV)
8.2	(NO ₃) ₂ Zn.6H ₂ O	10	140	Cl ₂ Zn.y ₂ BzOH ^b (XV)
9.1	(NO ₃) ₂ Cd.4H ₂ O	38	90-100	Cl ₂ Cd (XVI)
10.1	(NO ₃) ₂ Hg. ½ H ₂ O	145	20	Cl ₂ Hg (XVII)
11.1	(NO ₃) ₂ Hg ₂ .2H ₂ O	54	60	Cl ₂ Hg ^c (XVIII)
12.1	(NO ₃) ₃ Al.9H ₂ O	52	90-100	(BzO) ₂ AlOH (XIX)
12.2	(NO ₃) ₃ Al.9H ₂ O	4,5	Reflujo	(BzO) ₃ Al (XX)
13.1	(NO ₃) ₂ Pb	55	Reflujo	Cl ₂ Pb (XXI)
14.1	(NO ₃) ₃ Bi.5H ₂ O	70	20	— ^d

^a 144 horas a 20°C y 168 horas a 120°C. ^b Valores de x e y: x₁ = 1,3 y₁ = 0,73; y₂ = 0,66. ^c Contiene un 20,60 % de materia indeterminada. ^d Producto con relación atómica Cl/Bi = 3,36.

En todos casos el anión nitrato es desplazado por cloruro o benzoato, obteniéndose cloruros anhidros (XII, XIII, XVI, XVII, XXI), cloruros solvatados (XIV, XV, XVIII) o benzoatos de los cationes respectivos (XIX, XX).

Se obtienen cloruros anhidros cuando se parte de los nitratos anhidros ensayados (Exp. 7.1 y 13.1), tal y como ocurría en las experiencias con los de estroncio y bario (Exp. 4.1 y 5.1), debiendo producirse la reacción de intercambio (2), que da lugar al cloruro metálico y nitrato de benzoilo, debiendo éste descomponerse según el proceso (8) a juzgar por la observación del desprendimiento de Cl₂ y NO₂.

La distinta reactividad de los nitratos anhidros de plata y plomo (el primero de los cuales reacciona ya a temperatura ambiente, mientras que el segundo requiere un tratamiento térmico más drástico) está en línea con lo que cabía esperar, según la discusión hecha anteriormente al tratar de justificar la baja reactividad de los nitratos anhidros de estroncio y bario. Aquí, una menor carga del catión Ag⁺ afectará menos al carácter nucleofílico de los aniones nitrato que, por ello, estarán en disposición de realizar más fácilmente el proceso de intercambio aniónico (2).

Cloruros anhidros se obtienen, así mismo, en las reacciones con los nitratos hidratados de cobre, cadmio y mercurio (II). En los dos últimos, el bajo poder polarizante de los cationes debe ser el responsable del resultado, ya que la débil atracción que ejerzan sobre las moléculas de agua de hidratación permitirá una fácil solvolisis de las mismas (proceso 1). En el primero de los casos el catión es muy polarizante y el resultado se aparta de lo que cabría esperar. No obstante, cabe justificar este hecho teniendo en cuen-

ta que el cloruro cúprico dihidratado se transforma en anhidro a $100^{\circ}\text{C}^{(17)}$, es decir, a temperatura inferior a la utilizada en la experiencia, de modo que, una vez realizado el proceso (2), de intercambio aniónico, las moléculas de agua de hidratación se comportarán como agua libre siendo más fácilmente solvalizadas. El cloruro anhidro resulta así el producto lógico de la reacción. Idéntico resultado se obtiene cuando se hace reaccionar con cloruro de acetilo sulfato, cloruro, nitrato, perclorato o acetato de cobre hidratados⁽¹⁾.

Las reacciones con los nitratos hidratados de zinc y bismuto (Exp. 8.1 y 14.1) tienen lugar con violencia a la temperatura ambiente, al igual que ocurría en las reacciones con cloruro de acetilo⁽⁴⁾, pero, mientras que en este disolvente los productos de la reacción permanecieron disueltos en el medio sin que su separación fuera posible, en nuestro caso se aislan sólidos en el primero de los casos (XIV, XV) y un aceite en el segundo (XXI).

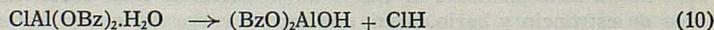
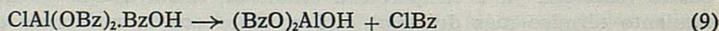
De los resultados obtenidos en las Exp. 8.1 y 8.2 cabe indicar, de una parte, que como consecuencia del gran poder polarizante del catión Zn^{2+} los cloruros obtenidos se encuentran solvatados, a diferencia de lo encontrado para los cationes de su mismo grupo, y de otra, que una mayor temperatura en la Exp. 8.2 (140°C) que en la 8.1 ($90-100^{\circ}\text{C}$) debe ser la responsable de la total anhidrización del producto obtenido (XV), lo que además se consigue en un tratamiento más corto.

En la reacción con el nitrato de bismuto sólo fue posible la obtención de un aceite de color pardo de cuyos análisis se deduce una relación atómica Cl/Bi = 3,36. Su espectro I.R. no presenta bandas claras que pudieran indicar nada respecto de su naturaleza.

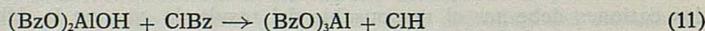
En la Exp. 11.1, con el nitrato de mercurio (I), se produce la oxidación a mercurio (II), previsiblemente realizada por el cloro formado en la descomposición del nitrato de benzoilo (proceso 8). El producto obtenido, cloruro mercúrico, se encuentra solvatado con ácido benzoico y desprovisto de agua de hidratación (puesto de manifiesto en su espectro I.R.). Un análisis de C e H no nos fue posible realizar dada la presencia de mercurio.

El catión más polarizante, Al^{3+} , es el único que da lugar a la formación de benzoatos (en línea con lo ya apuntado al estudiar los nitratos de los elementos alcalinotérreos). Ambos benzoatos $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ y $(\text{BzO})_3\text{Al}$, han sido caracterizados tanto por análisis (Al, C, H) como por espectroscopia I.R. El benzoato básico presenta una intensa banda a 3680 cm^{-1} que debe ser asignada al grupo $-\text{OH}$, lo que está de acuerdo con lo encontrado en la literatura para otros carboxilatos de aluminio de igual estequiometría. El neutro no presenta ninguna banda atribuible al grupo $-\text{OH}$ y la situación de las correspondientes al grupo $-\text{CO}_2$ coinciden con las también presentes en el básico.

La obtención del benzoato básico debe seguir un curso semejante al discutido en la reacción con los nitratos de berilio y magnesio (procesos (3) y siguiente) ya que como allí, en una experiencia como la 12.1 pero con un tratamiento más corto (36 horas), se obtiene un producto que contiene cloruros. No obstante, a los procesos de sustitución de iones cloruro por benzoato, debe superponerse algún otro que justifique la presencia del grupo $-\text{OH}$. Este, sin duda, debe proceder de la descomposición de H_2O ó BzOH . Así pues, sin pretender que los procesos reales transcurran de un modo simple ni que existan realmente los productos que formulamos, las dos siguientes reacciones (9) y (10) pueden tomarse como modelos útiles para ilustrar su formación.



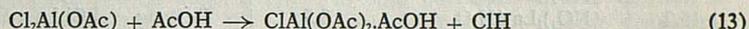
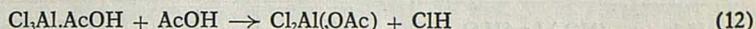
Por el contrario, la formación del benzoato neutro parece quedar bien establecida a través de la reacción entre el benzoato básico y el cloruro de benzoilo a reflujo, según (11):



Este proceso ha sido comprobado llevando a cabo una reacción entre el producto (XIX), obtenido en la Exp. 12.1 y cloruro de benzoilo a reflujo, observándose el despren-

dimiento de ClH y la formación de un sólido cuyo espectro I.R. coincide con el del benzoato neutro.

En cloruro de acetilo⁽⁴⁾ el resultado se aparta del obtenido en cloruro de benzoilo ya que allí se aíslan exclusivamente cloruroacetatos de aluminio, es decir, productos que según el esquema que proponemos (procesos (3) y siguientes) resultan de una sustitución parcial de iones cloruro por acetato, según:



En cloruro de benzoilo bien pudieran suceder los procesos de manera semejante y la descomposición del producto obtenido según (13), $\text{ClAl}(\text{OBz})_2\cdot\text{BzOH}$, sería la responsable de la obtención de $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ según (9). Esta descomposición, que en cloruro de acetilo no se observa, puede ser consecuencia de la más alta temperatura de trabajo utilizada en cloruro de benzoilo.

Se han descrito carboxilatos básicos de aluminio⁽¹⁸⁻²¹⁾ de igual estequiometría que (XIX), de los que los correspondientes a ácidos grasos, poseen interés industrial y se obtienen⁽¹⁸⁾ en medio acuoso por ajuste estricto del pH y temperatura del proceso, pues en caso contrario resultan mezclas de distintos carboxilatos. Nuestro procedimiento posee una gran simplicidad en cuanto a las condiciones experimentales y no cabe objeción a su naturaleza de producto definido por cuanto al resultado es único y reproducible. Además, la diferencia entre su difractograma y el correspondiente al benzoato neutro resulta, en este sentido, definitiva.

En cuanto a los carboxilatos neutros, después de amplia controversia acerca de su existencia⁽¹⁸⁻²²⁾, se han obtenido⁽²³⁻²⁴⁾ tripalmitato y triestearato por reacción del isopropilato de aluminio con el ácido correspondiente en benceno. Así mismo, se ha descrito la obtención del triacetato⁽²⁵⁾ por reacción entre el trimetil aluminio y ácido acético en solución bencénica.

En la literatura consultada aparece descrita la especie $(\text{BzO})_3\text{Al}^{(26)}$ cuya preparación, siguiendo el procedimiento indicado por los autores, no pudo ser repetida por nosotros. Sin embargo el trabajo está, más bien, destinado a la obtención de halogenuros de alquilo que a la especie que se formula como benzoato de aluminio.

El método utilizado por nosotros tiene como ventaja, además de su simplicidad, la utilización de una sal hidratada de aluminio que no tiene, como en los métodos descritos hasta el momento, dificultad alguna de manejo.

Nitratos de elementos de transición y transición interna

Se ha estudiado el comportamiento frente al cloruro de benzoilo de los nitratos hidratados de La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Th. En la Tabla C se recogen los resultados obtenidos.

Todos los nitratos ensayados reaccionan a temperatura suave produciéndose la total eliminación de los iones nitrato. Las reacciones se inician a temperatura ambiente con los nitratos de hierro, cromo y torio, el primero de los cuales lo hace con violencia de manera que se hace preciso enfriar la mezcla de reacción, inicialmente, para moderarla.

La pérdida de moléculas de agua de hidratación se consigue en la mayoría de los casos, así mismo, con tratamientos térmicos suaves, si se exceptúa la reacción con nitrato de cromo. Aquí, a pesar de un tratamiento muy prolongado, se obtiene $\text{Cl}_3\text{Cr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cuando sólo se calienta a 50-60°C y si se eleva la temperatura hasta 70-80°C tiene lugar la pérdida de 4 de las 6 moléculas de agua a la vez que la sustitución de uno de los iones cloruro por benzoato. El producto obtenido (XXV), se encuentra probablemente impurificado con ácido benzoico que no pudo ser eliminado por lavado con disolventes orgánicos. Si la temperatura se eleva hasta la de reflujo se obtienen productos en los que la relación Cl/Cr es 0,5, tanto si la experiencia se lleva a cabo durante 2,5 horas (Exp. 16.3 no recogida en la Tabla C) como si se prolonga (18 horas en Exp. 16.4), lo que pudiera

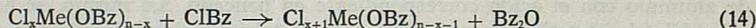
TABLA C

Resultados obtenidos en las reacciones de los nitratos de los elementos de transición y transición interna con cloruro de benzoilo

Exp.	Nitrato	Tiempo h.	Temp. °C	Producto obtenido
15.1	(NO ₃) ₃ La.6H ₂ O	90	50-60	Cl ₃ La.2BzOH (XXII)
15.2	(NO ₃) ₃ La.6H ₂ O	3,5	Reflujo	Cl ₃ La.x ₁ H ₂ O.y ₁ BzOH ^a (XXIII)
16.1	(NO ₃) ₃ Cr.9H ₂ O	100	50-60	Cl ₃ Cr.6H ₂ O (XXIV)
16.2	(NO ₃) ₃ Cr.9H ₂ O	16	70-80	Cl ₂ Cr(OBz).2H ₂ O ^b (XXV)
17.1	(NO ₃) ₃ Mn.4H ₂ O	55	90-100	Cl ₂ Mn.2BzOH (XXVI)
18.1	(NO ₃) ₃ Fe.9H ₂ O	16	90-100 ^c	Cl ₂ Fe(OBz) (?) (XXVII)
19.1	(NO ₃) ₂ Co.6H ₂ O	30	60-70	Cl ₂ Co.BzOH (XXVIII)
20.1	(NO ₃) ₂ Ni.6H ₂ O	31	60-70	Cl ₂ Ni ^d (XXIX)
21.1	(NO ₃) ₄ Th.6H ₂ O	5	Reflujo	(BzO) ₄ Th (XXX)

^a Valores de x e y: x₁ = 1,3; y₁ = 0,94. ^b Se encuentra impurificado con ácido benzoico. ^c La reacción se inició a 2°C y durante 3 horas estuvo a temperatura ambiente. ^d Contiene un 13,66 % de materia indeterminada.

ser justificado admitiendo haber alcanzado una situación de equilibrio entre los procesos de descomposición, a que hemos hecho alusión anteriormente [(3) y siguientes], y que a temperaturas de 70-80°C (Exp. 16.2) sólo dan lugar a una monosustitución, y procesos de cloruración por parte del cloruro de benzoilo según (14):



Una situación semejante se presenta en las experiencias realizadas con el nitrato de lantano cuando se eleva la temperatura hasta la de reflujo. Cuando el tratamiento es reducido (sólo 3,5 h. en Exp. 15.2) ni siquiera se consigue la total eliminación del agua de hidratación, pero prolongando el tratamiento (24 h. en Exp. 15.3 no recogida en Tabla C) se llega a una eliminación parcial del contenido en cloruros de manera que la relación atómica Cl/La es de 2,70, pudiéndose razonar de igual manera que anteriormente se hizo en las experiencias con nitrato de cromo a reflujo.

Un producto que formulamos como Cl₂Fe(OBz) se obtiene en la reacción con el nitrato férrico, pero su naturaleza resulta deficientemente establecida por cuanto es un aceite muy higroscópico obtenido en rendimiento muy bajo. Los porcentajes de Cl y Fe se ajustan a la estequiometría señalada.

Sólo en el grupo de nitratos que estudiamos se han obtenido cloruros solvatados con proporciones estequiométricas de ácido benzoico, así es que las especies Cl₃La.2BzOH, Cl₂Mn.2BzOH y Cl₂Co.BzOH pudieran ser de naturaleza definida. Su gran insolubilidad en disolventes orgánicos impide realizar un estudio completo de los mismos.

Únicamente el catión de más alta carga, Th⁴⁺, es el que da lugar a un benzoato (Exp. 21.1). También en este caso se ha obtenido un producto, en un ensayo previo (Exp. 21.2 no recogido en Tabla C y que se efectuó a 50-60°C durante 146 h.), en el que debe existir un equilibrio entre los procesos de descomposición [(3) y siguientes] y cloruración (14), ya que la relación atómica Cl/Th observada corresponde a una mezcla de Cl₄Th y (BzO)₄Th en proporción 10:1. La elevación de la temperatura debe favorecer el desplazamiento de las reacciones de descomposición lo que lleva finalmente a la obtención del benzoato correspondiente.

Ha sido descrita la preparación del benzoato de torio⁽²⁷⁾ por reacción entre el acetato y ácido benzoico fundido. Nuestro procedimiento posee la ventaja de la utilización de un producto comercial de torio, además de su simplicidad experimental.

Espectros I. R.

Nos limitaremos en este estudio a los benzoatos y clorurobenzoatos ya que los espectros I.R. de los cloruros solvatados con ácido benzoico son muy semejantes al del propio ácido.

Todos los espectros se obtuvieron preparando pastillas de BrK y en suspensión en Nujol. La región investigada fue de 4000-250 cm^{-1} , la cual podemos separar en dos zonas: de 4000-1800 cm^{-1} y de 1800-250 cm^{-1} . En la primera de ellas sólo merece destacarse, en primer lugar, la banda de 3680 cm^{-1} que presenta $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$, así como una amplia banda a 3400 cm^{-1} correspondiente a la presencia de agua, en mayor o menor proporción, según sea la distinta higroscopicidad del producto estudiado y, por último, débiles bandas alrededor de 3000 cm^{-1} correspondientes a $\nu(\text{CH})^{(28)}$. La zona de 1800-250 cm^{-1} es la que presenta un mayor número de bandas, por lo que será la que estudiaremos con más detalle. En la Tabla D se recogen las observadas en los benzoatos que estudiamos, así como su asignación.

Es de señalar el corto número de trabajos dedicados al estudio de los espectros I.R. de benzoatos, si se compara con la enorme literatura existente sobre acetatos. Es también bastante general que cuando existe alguna publicación en que se estudia algún benzoato, se incluyan exclusivamente las asignaciones para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, lo que es comprensible dado el interés demostrativo de tales asignaciones.

Cabe destacar, como muy completos, los trabajos sobre benzoatos alcalinos de J. H. S. Green y col.⁽²⁹⁾ y sobre benzoatos de elementos lantánidos de M. D. Taylor y col.⁽²⁸⁾, de cuyos resultados hacemos uso para las asignaciones de bandas en los benzoatos que se estudian.

Como se ha apuntado anteriormente, la fina banda a 3680 cm^{-1} , que aparece en $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$, debe ser asignada a $\nu(\text{OH})$, lo que está de acuerdo con igual asignación hecha por otros autores⁽¹⁸⁻²¹⁾ para el correspondiente acetato y varias sales de ácidos grasos.

Resulta problemática la asignación de algunas de las bandas de la región 1700-1500 cm^{-1} en varios de los productos. Así, en $(\text{BzO})_2\text{Be}$ y $(\text{BzO})_3\text{Al}$, se encuentran bandas a 1670 y 1700 cm^{-1} , respectivamente, la primera de las cuales resulta demasiado intensa para pensar que se trate de la correspondiente al ácido, producido como consecuencia de la hidrólisis parcial de $(\text{BzO})_2\text{Be}$, la segunda, por el contrario, pudiera tener este origen dado que no resulta muy intensa y que se presenta a una frecuencia más cercana a la que se encuentra en el ácido libre (1690 cm^{-1}). Aun sin decidirnos por cuál sea el origen de la presencia de estas bandas, deseamos recoger algunas explicaciones que otros autores dan para bandas que, como las que se comentan, encuentran en otros carboxilatos. Así, se describe⁽³⁰⁾ en $(\text{AcO})_2\text{Be}$ una banda de 1685 cm^{-1} que se indica es debida a la presencia de ácido acético y otros autores⁽²⁸⁾ suponen que este tipo de bandas se debe a la inducción provocada por algunas moléculas de agua retenidas por puente de hidrógeno, lo que da lugar a enlaces $\text{C} = \text{O} \dots \text{H}$ y a su correspondiente vibración comparable a la de 1690 cm^{-1} presente en el ácido.

En la misma región que comentamos (1700-1500 cm^{-1}) debe encontrarse la banda $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$. En algunos benzoatos su asignación resulta sencilla por cuanto se trata de una banda intensa para la que no cabe otra posibilidad de asignación. Así, se encuentra a 1630 cm^{-1} en $(\text{BzO})_2\text{Be}_2\text{O}$, a 1560 cm^{-1} en $(\text{BzO})_2\text{Be}$, a 1540 cm^{-1} en $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OBz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 1520 cm^{-1} en $(\text{BzO})_3\text{Th}$.

Por el contrario, en otros existen dos bandas asignables a este tipo de vibración, como es el caso de $\text{ClMg}(\text{OBz})$ a 1640 y 1565 cm^{-1} , igualmente intensas, en $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ a 1620 y 1560 cm^{-1} , la primera de intensidad media y la segunda muy intensa y en $(\text{BzO})_3\text{Al}$ a 1625 y 1560 cm^{-1} , media y muy intensa, respectivamente. La existencia de una duplicidad en las bandas asignables a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$, debe ser consecuencia de un distinto tipo de coordinación por parte del grupo $-\text{CO}_2$ al catión y, cuando la estructura del compuesto es

TABLA D

$BzOM$ (29)	$(BzO)_3Ln$ (28)	$(BzO)_3Be_2O$	$(BzO)_3Be$	$ClMg(OBz)$	$(BzO)_3AlOH$	$(BzO)_3Al$	$Cl_2Cr(OBz)_2H_2O$	$(BzO)_4Th$	Asignación (+) (referencia)
—	—	—	—	—	3680 (m)	—	—	—	ν — OH
—	1688 (H, m)	—	1670 (H, s)	—	—	1700 (H, m)	—	—	C=O—H (28); BzOH (30) (*)
—	—	1630 (vs)	1620 (H, sh)	1640 (vs)	1620 (m)	1625 (m)	—	—	ν_{asim} (CO ₂) (*)
1601-1609 (sh, s)	1600-1588 (vs)	1600 (s)	1595 (s)	1610 (vs)	1605 (vs)	1605 (vs)	1610 (vs)	1600 (s)	ν_{8a} ν (CC) (29)
1593-1597 (sh, s)	—	1570 (s)	1580 (sh)	—	—	—	—	—	ν_{8b} ν (CC) (29)
1552-1561 (s)	1540-1488 (vs)	—	1560 (s)	1565 (vs)	1560 (vs)	1560 (vs)	1540 (vs)	1520 (br, vs)	ν_{asim} (CO ₂) (*)
1520-1527 (sh, m, w)	—	—	—	—	—	1540 (sh)	—	—	$\nu_{6a} + \nu_{6b}$ + CO ₂ sim. def. (A ₁) (29)
1483-1513 (w)	1490 (sh)	1500 (s)	1490 (s)	1500 (w)	1495 (s)	1495 (m)	1500 (s)	—	ν_{19a} ν (CC) (29)
1440-1447 (w)	1440-1450 (sh)	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{6b} + \nu_{6a}$ (B ₁); $\nu_{6b} + \nu_{10a}$ (A ₂) (29)
1407-1427 (sh, s)	—	—	—	—	1380 (m)	1385 (m)	—	—	ν_{19b} ν (CC) (29)
1380-1406 (s)	1390-1410 (vs)	1440 (vs)	1430 (vs)	1430 (vs)	1440 (vs)	1440 (vs)	1420 (vs)	1405 (br, vs)	ν_{asim} (CO ₂)
—	—	—	—	—	—	1320 (vw)	—	—	—
1305-1314 (w)	1305-1315 (m, v)	1310 (w)	1305 (w)	1320 (s)	1310 (m)	1310 (vw)	1320 (m)	1310 (m)	ν_{14} ν (CC) (29)
1270-1282 (w)	1290 (H, w)	—	1280 (w)	1290 (vw)	—	1280 (br)	—	—	$\nu_3\beta$ (CH) (29); C—O—H (28)
1222-1238 (m, w)	—	—	1255 (w)	—	—	—	1265 (m)	—	2 ν_{6b} (A ₁) (29)
1172-1181 (w)	1170-1175 (m, w)	1170 (m)	1170 (m)	1190 (w)	1180 (w)	1180 (w)	1180 (m)	1180 (w)	ν_{9a} β (CH) (29)
1150-1161 (w)	1140-1150 (w, vw)	1160 (m)	1155 (w)	1155 (m)	1160 (m)	1160 (vw)	1160 (m)	1160 (w)	C—O—M (28); ν_{9b} β (CH) (29)
—	1125 (vw)	—	—	—	—	1120 (vw)	—	—	—
1100-1107 (w)	1090-1100 (vw)	1090 (w)	1090 (vw)	1110 (w)	—	—	1100 (m)	1100 (vw)	ν_{7a} X-sens. (29)
1064-1071 (m)	1062-1070 (m, w)	1070 (m)	1060 (w)	1080 (m)	1070 (m)	1070 (w)	1080 (m)	1070 (vw)	ν_{15} β (CH) (29)
1015-1026 (m)	1018-1022 (m)	1025 (m)	1020 (w)	1030 (m)	1025 (w)	1030 (w)	1030 (m)	1030 (vw)	ν_{18a} β (CH) (29)
998-1006 (w)	995-1000 (w, vw)	1000 (vw)	—	1010 (vw)	—	—	1010 (m)	—	ν_{12} anillo (29)
—	—	—	—	—	1000 (s)	1000 (sh)	—	—	ν (Al—O) (?) (18)
—	—	—	—	—	990 (s)	990 (w)	—	—	

Abreviaturas: (vs): muy fuerte; (s): fuerte; (m): media; (w): débil; (vw): muy débil; (sh): hombro; (br): ancha; (H): posible consecuencia de la hidratación; (i.p.): en el plano; (o.p.): fuera del plano; (*) véase discusión; (**): región con numerosas bandas de pequeña intensidad. (+) Número según (31) y modo según (32).

TABLA D (Continuación)

$BzOM$ (29)	$(BzO)_2Ln$ (28)	$(BzO)_2Be_2O$	$(BzO)_2Be$	$ClMg(OBz)$	$(BzO)_2AlOH$	$(BzO)_2Al$	$Cl_2Cr(OBz)_2 \cdot 2H_2O$	$(BzO)_2Th$	Asignación (+) (referencia)
970-984 (w)	967-970 (vw)	—	—	985 (w)	—	—	—	—	ν_{17a} γ (CH) (29)
919-940 (w)	930-938 (w)	940 (sh)	—	—	930 (vw)	930 (vw)	945 (w)	940 (vw)	ν_{17b} γ (CH) (29)
—	—	—	—	—	900 (vw)	—	—	—	—
828-846 (m)	840-863 (m, w)	890 (br, s)	860 (m)	895 (vw)	890 (vw)	—	850 (w)	845 (vw)	ν (CO) (28); ν_{6a} X-sen. (29)
828-840 (m)	825-840 (w)	830 (s)	—	850 (m)	820 (w)	830 (vw)	—	820 (vw)	ν_{10a} γ (CH) (29)
812-819 (m, w)	812-815 (w)	—	810 (m)	840 (s)	—	—	800 (br)	—	ν_{10b} γ (CH) (29)
—	—	785 (br, vs)	740 (br, vs)	—	—	—	—	—	ν (Be—O) (30)
727-731 (s, w)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
713-720 (s)	708-710 (vs)	—	—	730 (vs)	725 (vs)	—	720 (s)	720 (m)	α C—C, o.p. (28)
692-716 (s, m)	—	700 (s)	705 (sh)	690 (s)	720 (vs)	720 (s)	—	—	ν_4 φ (CC) (29)
688 (w)	—	—	—	—	—	—	—	690 (m)	—
675-680 (m)	672-680 (s)	680 (s)	680 (m)	685 (m)	680 (m)	685 (m)	675 (m)	680 (m)	CO ₂ bend. (28)
—	660 (sh, s)	—	660 (sh)	680 (sh)	—	670 (m)	—	—	—
617 (w)	—	—	610 (w)	—	620 (w)	620 (w)	—	—	ν_{6b} α (CCC) (29)
—	—	—	590 (w)	—	—	600 (w)	600 (m)	—	—
526-543 (s, m)	530-560 (m, w)	560 (vw)	510 (m)	570 (m)	540 (m)	540 (m)	520 (m)	540 (w)	CO ₂ rock o.p. (28)
—	—	—	—	495 (w)	—	—	—	—	—
—	—	—	—	450 (w)	—	—	—	—	—
418-422 (m)	415-420 (m)	436 (vw)	—	430 (vw)	410 (w)	420 (vw)	—	—	CO ₂ rock i.p. (28)
—	—	390 (vw)	(**)	405 (w)	—	—	—	400 (br, vw)	—
—	—	360 (w)	—	380 (m)	370 (m)	—	—	—	—
—	—	—	—	340 (w)	—	330 (m)	—	—	—
—	—	—	—	310 (w)	320 (m)	—	—	—	—

Abreviaturas: (vs): muy fuerte; (s): fuerte; (m): media; (w): débil; (vw): muy débil; (sh): hombro; (br): ancha; (H): posible consecuencia de la hidratación; (i.p.): en el plano; (o.p.): fuera del plano; (*) véase discusión; (**): región con numerosas bandas de pequeña intensidad. (+) Número según (31) y modo según (32).

conocida, la asignación resulta inequívoca; cuando no es así, y éste es nuestro caso, sólo tentativamente pueden, ambas bandas, ser asignadas a esta vibración.

En cuanto a las bandas correspondientes a $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ no existe duplicidad y su asignación resulta sencilla.

En la Tabla E recogemos las asignaciones hechas por nosotros para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ en $(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}$ y $(\text{BzO})_2\text{Be}$ comparándolas con las realizadas⁽³⁰⁾ para los acetatos de igual estequiometría, apreciándose desplazamientos hacia frecuencias menores en los benzoatos, en particular las correspondientes a $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$, lo que trae como consecuencia valores de $\Delta \nu$ mayores para éstos.

TABLA E

 Asignaciones para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ en carboxilatos de berilio

	BENZOATOS			ACETATOS		
	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta \nu$	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta \nu$
Sales básicas	1.630	1.440	190	1.638	1.448	150
Sales neutras	1.560	1.430	130	1.590	1.481	109

Es de destacar la diferencia entre los valores de $\Delta \nu$ para las dos clases de sales, lo que pudiera ser consecuencia de la distinta manera de coordinarse por parte del grupo $-\text{CO}_2$, en cuyo caso, habría que pensar en la presencia de grupos carboxilato quelato en las sales neutras, ya que en las básicas resulta probado, a la vista de su estructura^(33, 34), que los grupos carboxilato son tipo puente. Un menor valor de $\Delta \nu$ en carboxilatos tipo quelato que en los tipo puente se encuentran en acetatos de otros elementos^(35, 36).

Respecto al $(\text{AcO})_2\text{Be}$ hay que indicar que otros autores⁽³⁷⁾ asignan a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ una banda que les aparece a 1624 cm^{-1} sin que se haga mención de la que en⁽³⁰⁾ se recoge a 1590 cm^{-1} .

Respecto a los benzoatos de aluminio $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ y $(\text{BzO})_3\text{Al}$, hay que indicar que tanto las bandas asignables a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ como la única que debe corresponder a $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ se presentan a las mismas frecuencias tanto para el básico como para el neutro. En los acetatos de igual estequiometría sólo se describe⁽²¹⁾ una banda asignable a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ a 1583 cm^{-1} para el básico y 1595 cm^{-1} para el neutro comparables con las que encontramos en los benzoatos a 1560 cm^{-1} y que resulta ser la más intensa de las dos encontradas por lo que parece más lógico asignar esta banda a $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$. En la Tabla F se comparan las bandas correspondientes a acetatos y benzoatos.

TABLA F

 Asignaciones para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ en carboxilatos de aluminio

	BENZOATOS			ACETATOS		
	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta \nu$	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta \nu$
Hidroxicarboxilatos ...	1.560	1.440	120	1.583	1.472	111
Sales neutras	1.560	1.440	120	1.595	1.473	122

Con relación a $\text{ClMg}(\text{OBz})$ la asignación de las bandas a 1640 y 1565 cm^{-1} resulta complicada pues ambas bandas son igualmente intensas y, aun con las reservas expuestas

anteriormente, sólo cabe pensar en la presencia de dos tipos distintos de coordinación por parte del anión carboxilato lo que determina frecuencias distintas para la vibración $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$. El espectro I.R. de $\text{ClMg}(\text{OBz})$ resulta concluyente respecto de su naturaleza de producto definido ya que si se compara con el de $(\text{BzO})_2\text{Mg}$ se aprecia la ausencia de éste de la banda a 1640 cm^{-1} , el desplazamiento de la banda $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ de 1430 cm^{-1} a 1410 cm^{-1} y que el gran número de bandas en la región $600\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ presentes en $\text{ClMg}(\text{OBz})$ pasan a ser sólo tres a $540, 460$ y 300 cm^{-1} en $(\text{BzO})_2\text{Mg}$.

En la Tabla G se recogen las asignaciones hechas para ν_{asim} y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ en $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OBz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{BzO})_4\text{Th}$.

TABLA G

Asignaciones para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ en $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OBz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{BzO})_4\text{Th}$

	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta \nu$
$\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OBz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	1540	1420	120
$(\text{BzO})_4\text{Th} \dots \dots \dots$	1520	1405	115

De las asignaciones hechas para $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ y del correspondiente $\Delta \nu$ se concluye que el anión benzoato se une a los cationes estudiados como ligando bidentado (puente o quelato). Queda excluida la posibilidad de la unión monodentada dado que $\Delta \nu$ para que este tipo de coordinación es mayor ($300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) y la frecuencia correspondiente a $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ menor ($1280\text{-}1319 \text{ cm}^{-1}$) en benzoatos de otros cationes⁽³⁸⁻⁴⁰⁾.

La banda que a $1150\text{-}1140 \text{ cm}^{-1}$ se asigna por unos autores⁽²⁸⁾ a la vibración del grupo C-O-M y por otros⁽²⁹⁾ a $\nu_{96} \nu(\text{CH})$, la encontramos a $1155\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ para todos los benzoatos aunque resultan más intensas que las que encuentran los segundos autores.

Según⁽³⁰⁾ las bandas intensas y anchas a 785 cm^{-1} en el benzoato básico de berilio y a 740 cm^{-1} en el neutro pueden asignarse a $\nu(\text{Be}-\text{O})$ para el grupo BeO_4 en entorno tetraédrico.

En los espectros de los benzoatos de aluminio aparecen sendas bandas muy próximas (1000 y 990 cm^{-1}) que, dada su gran intensidad en comparación con las que en otros benzoatos⁽²⁹⁾ se asignan a ν_{12} anillo y $\nu_{17a} \nu(\text{CH})$, no parecen poder corresponder a dichas vibraciones. En⁽¹⁸⁾ asignan una intensa y ancha banda en 985 cm^{-1} a la vibración correspondiente al enlace Al-O por lo que creemos que las bandas encontradas en los benzoatos pueden asignarse a tal vibración aunque no podemos precisar cuál de ellas o en su caso cuál es la razón de su desdoblamiento.

Numerosas bandas de no mucha intensidad en la región $500\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ resultan de difícil interpretación.

Difractogramas Debye-Scherrer

Se han llevado a cabo con todos los benzoatos y clorobenzoatos obtenidos con excepción del de cromo dada su no absoluta pureza.

En la Tabla H se dan los valores de los espaciados, $d(\text{Å})$, y las intensidades relativas de los picos más intensos observados en el diagrama correspondiente a cada producto.

Comparando la situación y orden de intensidad de los picos de difracción del benzoato básico de berilio sintetizado según⁽¹³⁾ y los del producto de las experiencias 1.3 y 1.4, resulta clara la identidad entre ambos. Las diferencias observadas están dentro del error experimental ($\Delta_{2\theta} = \pm 0,4^\circ$).

TABLA H

Valores de espaciados, d (Å), e intensidades relativas de los picos más intensos que aparecen en los difractogramas Debye-Scherrer de los benzoatos y clorobenzoatos obtenidos

$(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}$ según (7)		$(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}$ Exps. 1.3 y 1.4		$(\text{BzO})_2\text{Be}$ Exp. 1.5	
d (Å)	100 I/I ₀	d (Å)	100 I/I ₀	d (Å)	100 I/I ₀
10.05	75	9.94	66	10.53	100
9.41	83	9.31	80	9.61	35
8.27	74	8.19	66	7.25	31
8.04	38	8.04	38	5.50	37
5.68	25	5.63	28	5.25	42
5.50	39	5.44	40	4.90	35
5.24	100	5.18	100	4.77	65
5.15	61	5.10	66	4.72	44
4.90	49	4.87	51	4.42	50
4.72	29	4.67	32	4.17	100
4.58	65	4.53	69	4.09	31
4.53	64	4.51	69	3.93	29
4.23	29	4.19	31	3.92	27
4.04	41	3.99	41	3.65	27
3.90	33	3.90	38		
3.53	35	3.51	38		
3.40	26	3.39	29		

$\text{ClMg}(\text{OBz})$ Exp. 2.3		$(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ Exp. 12.1		$(\text{BzO})_3\text{Al}$ Exp. 12.2		$(\text{BzO})_4\text{Th}$ Exp. 21.2	
d (Å)	100 I/I ₀	d (Å)	100 I/I ₀	d (Å)	100 I/I ₀	d (Å)	100 I/I ₀
14.73	100	10.65	100	10.65	100	11.05	100
7.25	34	10.16	49	8.20	22	5.61	22.2
4.84	33	5.37	29	5.37	40		
		4.82	46	4.77	13		
		4.62	47	4.55	22		

En $\text{ClMg}(\text{OBz})$ y $(\text{BzO})_4\text{Th}$ sólo se detectan tres y dos picos, respectivamente, de suficiente intensidad para ser considerados.

La ausencia en el difractograma correspondiente al $\text{ClMg}(\text{OBz})$ de los picos más intensos que aparecen en Cl_2Mg (2,55; 1,82 y 2,96 Å) según (ASTM, 3-0854) confirman lo ya establecido sobre su naturaleza de producto definido y no mezcla.

Parte experimental

Método de trabajo

En condiciones de absoluta ausencia de humedad, los reactivos se mantuvieron en agitación a la temperatura deseada. Una vez finalizado el tiempo que se consideró necesario para la terminación del proceso, se dejó enfriar la mezcla, separándose el producto inorgánico obtenido por adición de disolventes orgánicos anhidros.

Por filtración, lavado con el mismo disolvente y evaporación del mismo a vacío de bomba rotatoria se tuvo preparado el producto para su análisis. Cuando por adición del disolvente orgánico (generalmente éter etílico) no se produjo la precipitación del producto inorgánico se evaporó a vacío de bomba rotatoria y se añadió éter de petróleo (36-60°C) con lo que en todos los casos se obtuvo una mezcla, constituida por la sal inorgánica, ácido y anhídrido benzoicos, que fue separada en Soxhlet utilizando éter de petróleo ya que los productos orgánicos se disuelven en caliente.

Reactivos

El cloruro de benzoilo (FLUKA) se utilizó sin ningún tratamiento previo. Los nitratos usados fueron de la calidad y marca que se indican: Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Pb, Cu, Zn, Cd, y Fe, reactivo PROBUS; Hg^{2+} , Mn, Co, Ni, Al y Bi, químicamente puro PROBUS; Hg_2^{2+} , cristalizado PANREAC; Cromo, para análisis U.C.B.; La, purísimo SCHUCHARDT; Th, purísimo FLUKA; Be químicamente puro RIEDEL-DE HAËN AG.

Los disolventes orgánicos utilizados se anhidrizaron previamente por los métodos usuales.

Métodos de análisis

Detección de cloro con disolución de fluoresceína y bromuro y potásico⁽⁴¹⁾; cloruro de hidrógeno con amoníaco; dióxido de nitrógeno recogiendo los gases desprendidos sobre una disolución de hidróxido sódico y en ella investigados NO_3^- y NO_2^- según⁽⁴¹⁾. Los análisis cualitativos y cuantitativos de cloruro y el catión correspondiente se realizaron según los métodos usuales⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾. Análisis de carbono e hidrógeno en microanalizador Perkin-Elmer 240.

Técnicas físicas

Los espectros I.R. se hicieron en un espectrofotómetro Beckman I.R. 20A que cubre la región 4000-250 cm^{-1} , los difractogramas Debye-Scherrer en un difractómetro Phillips PW 1101 que cubre la zona de valores de 2θ de 0° a 90°, los pesos moleculares en un Hitachi Perkin-Elmer modelo 115 y los puntos de fusión en un Reichert con microscopio «Thermopan».

Descripción de las experiencias

El transcurso de las reacciones fue muy parecido de unas a otras. Cuando la reacción se inició a temperatura ambiente, el cabo de un tiempo, muy corto en las experiencias con los nitratos de Zn, Bi y Fe y algo más tarde en las de Be, Ag, Cd, Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cr y Th, se observó un amarilleamiento del medio que evolucionó oscureciéndose y desprendiendo Cl_2 , NO_2 y ClH, al mismo tiempo que se observó el cambio de aspecto del producto sólido. Cuando la temperatura de reacción fue superior, el desprendimiento gaseoso se produjo en general de manera más violenta, pero durante un más corto tiempo.

En el producto sólido se investigó cualitativamente Cl^- , NO_3^- y el catión, y en el espectro I.R. se constató la presencia o no de H_2O , BzOH o BzO⁻ coincidiendo las observaciones hechas con las fórmulas que se proponen en cada caso.

Experiencia 1.1. — Reacción del nitrato de berilio hidratado con cloruro de benzoilo a la temperatura ambiente durante 113 horas.

Reactivos: 5,61 gr. de $(NO_3)_2Be \cdot xH_2O$ y 75 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico y soluble en agua. Análisis: % Cl = 36,41; % Be = 4,76; C, no detectado. Calculado para $Cl_2Be \cdot 6H_2O$ (I): % Cl = 37,71; % Be = 4,79.

Experiencia 1.2. — Como Exp. 1.1 pero a 70-80°C durante 13 horas.

Reactivos: 5 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 25 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico y soluble en disolución acuosa ácida en caliente. Análisis: % Cl = 9,39; % Be = 3,80; Cl/Be = 0,62.

Experiencia 1.3. — Como Exp. 1.1 pero a 90-100°C durante 98 horas.

Reactivos: 5,61 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 75 c.c. de ClBz. El producto de la reacción es soluble por adición de éter etílico, separándose como se indicó en Método de Trabajo. Tanto su espectro I.R. como punto de fusión coincide con el del producto (II) obtenido según la siguiente experiencia.

Experiencia 1.4. — Como Exp. 1.1 pero a reflujo durante 17 horas.

Reactivos: 5,61 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 75 c.c. de ClBz. La reacción transcurre con disolución del producto de la misma que no precipita al enfriar. Por adición de éter de petróleo fue provocada su precipitación llevándose a cabo su purificación según se indica en Método de Trabajo, recristalizándose en benceno. Producto muy soluble en benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono, menos soluble en éter etílico. Punto de fusión 320°C. Peso molecular en benceno 807 (Teórico 779). Análisis: % C = 65,26; % H = 3,79. Calculado para $(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}$ (II): % C = 64,78; % H = 3,88.

Experiencia 1.5. — Como Exp. 1.1 pero a reflujo durante 17 horas.

Reactivos: 7 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Be}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 35 c.c. de ClBz. El producto de la reacción precipita en el medio tras una etapa anterior en que todos los productos intermedios se encuentran disueltos. La mezcla de reacción solidificó al enfriar. Por lavado con éter etílico y benceno se obtiene un producto blanco (III) insoluble en agua y disolventes orgánicos. Cuando se intentó determinar su punto de fusión se observó al microscopio, a partir de 250°C la transformación de (III), de apariencia amorfa, en otro que adquirió la forma de cristales prismáticos transparentes. A 310°C la transformación es completa y a 320°C fundieron $[(\text{BzO})_6\text{Be}_4\text{O}]$. Bajo la pieza de vidrio que aísla térmicamente el horno del exterior se apreció la formación de un sólido blanco que había sublimado.

Análisis: % Be = 3,39; % C = 66,79; % H = 4,18. Calculado para $(\text{BzO})_2\text{Be}$ (III): % Be = 3,59; % C = 66,93; % H = 4,01.

Experiencia 2.1. — Reacción del nitrato de magnesio hexahidratado con cloruro de benzoilo a 70-80°C durante 17 horas.

Reactivos: 5,20 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico, soluble en agua e higroscópico. Análisis: % Cl = 41,06; % Mg = 14,02; C, no se detectó. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (IV): % Cl = 40,22; % Mg = 13,79.

Experiencia 2.2. — Como Exp. 2.1 pero a 70-80°C durante 60 horas

Reactivos: 5,20 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico y agua en frío, soluble en agua caliente. Análisis: % Cl = 17,48; % Mg = 5,70; % C = 47,06. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}\cdot 2,3\text{BzOH}$ (V): % Cl = 16,98; % Mg = 5,82; % C = 46,31.

Experiencia 2.3. — Como Exp. 2.1 pero a reflujo durante 6 horas.

Reactivos: 5,20 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. Durante el transcurso de la reacción se produjo la precipitación de un sólido, disolución del mismo y nueva precipitación de otro de donde se aísla el producto de la reacción, que es insoluble en éter etílico y agua en frío, y soluble en caliente. Análisis: % Cl = 19,29; % Mg = 12,74; % C = 44,50. Calculado para $\text{ClMg}(\text{OBz})$ (VI): % Cl = 19,60; % Mg = 13,44; % C = 46,68.

Experiencia 3.1. — Reacción del nitrato cálcico tetrahidratado con cloruro de benzoilo a 70-80°C durante 60 horas.

Reactivos: 5,52 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico, soluble en agua en caliente e higroscópico. Análisis: % Cl = 20,25; % Ca = 11,83; % C = 44,6. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1,8\text{BzOH}$ (VII): % Cl = 20,33; % Ca = 11,49; % C = 43,39.

PROCESOS SOLVOLITICOS DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

Experiencia 3.2. — Como Exp. 3.1 pero a reflujo durante 24 horas.

Reactivos: 4,72 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 50 cc. de ClBz. El producto de la reacción es insoluble en éter etílico, soluble en agua y muy higroscópico. Análisis: % Cl = 56,54; % Ca = 32,35. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (VIII): % Cl = 54,96; % Ca = 31,07.

Experiencia 3.3. — Como Exp. 3.1 pero a reflujo durante 51 horas.

Reactivos: 4,72 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico y soluble en agua en caliente. Análisis: % Cl = 26,48; % Ca = 15,08; % C = 35,75. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Ca}\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1,1\text{BzOH}$ (IX): % Cl = 26,93; % Ca = 15,22; % C = 35,12.

Experiencia 4.1. — Reacción del nitrato de estroncio anhidro con cloruro de benzoilo a la temperatura de reflujo.

Se realizaron varios ensayos variando el tiempo de reacción y proporción de los reactivos.

	Nitrato gr.	ClBz c.c.	Tiempo h.	% materia no analizada
Ensayo 4.1.1	14,2	70	32	9,71
Ensayo 4.1.2	14,2	70	48	5,63
Ensayo 4.1.3	13,6	50	100	5,88

Los sólidos obtenidos presentan color rosa, son insolubles en disolventes orgánicos, donde no pierden su color, pero son solubles en agua en caliente perdiéndolo y dejando una disolución amarillenta. No contienen nitrógeno, en sus espectros I.R. se detecta anhídrido benzoico. Análisis: % Cl = 39,94; 42,47; 41,59; % Sr = 50,35; 51,90; 52,53, respectivamente. Calculado de acuerdo con el % de materia no analizada: % Cl = 40,38; 42,21; 42,10; % Sr = 49,91; 52,16; 52,02 respectivamente.

Experiencia 5.1. — Reacción del nitrato de bario anhidro con cloruro de benzoilo a la temperatura de reflujo durante 18 horas.

Reactivos: 11,7 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto aislado es insoluble en éter etílico pero soluble en agua. Análisis: % Cl = 32,82; % Ba = 63,73. Calculado para Cl_2Ba (XI): % Cl = 32,88; % Ba = 63,67, asignando un 3,45 % a materia indeterminada.

Experiencia 6.1. — Reacción del nitrato cúprico hexahidratado con cloruro de benzoilo a 120°C durante 41 horas.

Reactivos: 9,0 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. La mezcla de reacción solidifica al enfriar y de ella, por adición de éter etílico se separa un sólido marrón soluble en agua. Análisis: % Cl = 51,67; % Cu = 46,45. Calculado para Cl_2Cu (XII). % Cl = 52,74; % Cu = 47,26.

Experiencia 7.1. — Reacción del nitrato de plata con cloruro de benzoilo a temperatura ambiente y 120°C durante 312 horas.

Reactivos: 13,75 gr. de NO_3Ag y 50 c.c. de ClBz. A temperatura ambiente tiene lugar la reacción con desprendimiento de Cl_2 y NO_2 . Se tomaron las debidas precauciones para evitar la reducción a plata metálica por acción de la luz. El producto, que permanece insoluble en el medio (XIII), es ClAg ya que es insoluble en agua incluso en caliente, donde no deja en libertad Cl^- , Ag^+ , ni NO_3^- y es soluble en disolución acuosa de amoníaco. Si de esta disolución se reprecipita y lava con alcohol (con objeto de eliminar cualquier traza de materia orgánica), se recupera un 95,54 %.

Experiencia 8.1. — Reacción del nitrato de zinc hexahidratado con cloruro de benzoilo a 90-100°C durante 70 horas.

Reactivos: 11,6 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 60 c.c. de ClBz. Con objeto de moderar su iniciación, la mezcla de reacción se enfrió a 2°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se observó un apreciable amarilleamiento del medio; con posterioridad se permitió

que alcanzara la temperatura ambiente con lo que se produjo un intenso desprendimiento de ClH , Cl_2 y NO_2 y la disolución del producto sólido que permanecía insoluble en el medio. Al calentar tuvo lugar la precipitación de un sólido blanco. Para el aislamiento del producto de la reacción se operó como se indica en Método de Trabajo para el caso de productos que se disuelven al añadir éter etílico. Análisis: % Cl = 28,38; % Zn = 27,05; % C = 25,49. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,73 \text{BzOH}$ (XIV): % Cl = 28,49; % Zn = 26,27; % C = 24,66.

Experiencia 8.2. — Como Exp. 8.1 pero a 140°C durante 10 horas.

Reactivos: 11,6 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 100 c.c. de ClBz . La reacción se llevó a cabo inicialmente como en la anterior. Si la temperatura se eleva por encima de 140°C se inician procesos de carbonización que dan lugar a productos que oscurecen el medio. Análisis: % Cl = 31,98; % Zn = 29,91; % C = 24,16. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 0,66 \text{BzOH}$ (XV): % Cl = 32,69; % Zn = 30,14; % C = 25,59.

Experiencia 9.1. — Reacción del nitrato de cadmio tetrahidratado con cloruro de benzoilo a $90\text{--}100^\circ\text{C}$ durante 38 horas.

Reactivos: 10,5 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz . Producto aislado por adición de éter etílico. Análisis: % Cl = 37,54; % Cd = 61,91. Calculado para Cl_2Cd (VXI): % Cl = 38,68; % Cd = 61,39.

Experiencia 10.1. — Reacción del nitrato de mercurio (II) hemihidratado con cloruro de benzoilo a temperatura ambiente durante 145 horas.

Reactivos: 10,5 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz . Se utilizó Cl_4C para el aislamiento del producto de la reacción. Análisis: % Cl = 25,81; % Hg = 73,85. Calculado para Cl_2Hg (XVII): % Cl = 26,12; % Hg = 73,88.

Experiencia 11.1. — Reacción del nitrato de mercurio (I) dihidratado con cloruro de benzoilo a 60°C durante 54 horas.

Reactivos: 6,2 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz . Se utilizó también como disolvente extractor Cl_4C . El producto obtenido no contiene Hg_2^{+2} . Análisis: % Cl = 20,98; % Hg = 58,42. Calculado para Cl_2Hg con un 20,60 % de materia indeterminada (XVIII): % Cl = 20,74; % Hg = 58,66. En otra experiencia en condiciones semejantes pero con un tratamiento de 70 horas se obtuvo Cl_2Hg con un 12,85 % del indeterminado.

Experiencia 12.1. — Reacción del nitrato de aluminio eneahidratado con cloruro de benzoilo a $90\text{--}100^\circ\text{C}$ durante 52 horas.

Reactivos: 5,0 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz . El producto de la reacción resulta insoluble en el medio y se aísla por adición de éter etílico. Es insoluble en agua, pero soluble en medio ácido o básico. Análisis: % Al = 9,57; % C = 58,67; % H = 3,92. Calculado para $(\text{BzO})_2\text{AlOH}$ (XIX): % Al = 9,43; % C = 58,75; % H = 3,87.

Experiencia 12.2. — Como Exp. 12.1 pero a reflujo durante 4,5 horas.

Reactivos: 5,0 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz . El nitrato funde y se disuelve en el medio produciéndose más tarde (20 min). el desprendimiento de ClH , Cl_2 y NO_2 y la precipitación de un sólido que con el tiempo se redisuelve. De la disolución precipita posteriormente otro sólido que se aísla del medio con éter etílico y que se purifica por extracción en Soxhlet con éter de petróleo. Análisis: % Al = 6,88; % C = 64,31; % H = 3,90. Calculado para $(\text{BzO})_2\text{Al}$ (XX): % Al = 6,91; % C = 64,62; % H = 3,87.

Experiencia 13.1. — Reacción del nitrato de plomo con cloruro de benzoilo a reflujo durante 55 horas.

Reactivos: 6,6 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ y 50 c.c. de ClBz . El producto aislado es insoluble en agua, pero soluble en caliente. Para su análisis se tomó una muestra pesada que se disolvió en caliente y se reprecipitó por adición de ácido clorhídrico y alcohol recuperándose un 96,47 % como Cl_2Pb .

PROCESOS SOLVOLITICOS DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

Experiencia 14.1. — Reacción del nitrato de bismuto pentahidratado con cloruro de benzoilo a temperatura ambiente durante 70 horas.

Reactivos: 7,27 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 75 c.c. de ClBz. El sólido insoluble en el medio fue filtrado pero al lavarlo con éter etílico se disolvió pasando al matraz del aparato de filtración donde se observó la formación de un aceite de color pardo que sólo es soluble en metanol pero de donde por evaporación del disolvente se volvió a obtener el mismo. Análisis: % Cl = 24,61; % Bi = 46,36; Cl/Bi = 3,36.

Experiencia 15.1. — Reacción del nitrato de lantano hexahidratado con cloruro de benzoilo a 50-60°C durante 90 horas.

Reactivos: 8,66 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto de la reacción se extrajo con éter etílico. Es soluble en agua y alcohol etílico. Es blanco e higroscópico. Análisis: % Cl = 21,68; % La = 28,22; % C = 33,23. Calculado para $\text{Cl}_3\text{La}\cdot 2\text{BzOH}$ (XXII): % Cl = 21,73; % La = 28,38; % C = 34,35.

Experiencia 15.2. — Como Exp. 15.1 pero a reflujo durante 3,5 horas.

Reactivos: 8,66 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 150 c.c. de ClBz. El producto es, cuando se separa del medio y tras ser lavado con éter etílico, de aspecto gelatinoso. Por extracción en Soxhlet con el mismo disolvente y secado a vacío es un producto blanco, soluble en agua en caliente e higroscópico. Análisis: % Cl = 28,35; % La = 36,24; % C = 20,44. Calculado para $\text{Cl}_3\text{La}\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}\cdot 0,94\text{BzOH}$ (XXIII): % Cl = 27,73; % La = 36,22; % C = 20,61.

Experiencia 15.3. — Como Exp. 15.1 pero a reflujo durante 24 horas.

Reactivos: 8,66 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{La}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 150 c.c. de ClBz. El producto de la reacción se separa fácilmente del medio por adición y lavado con éter etílico. Análisis: % Cl = 23,12; % La = 33,59; Cl/La = 2,70.

Experiencia 16.1. — Reacción del nitrato de cromo eneahidratado con cloruro de benzoilo a 50-60°C durante 100 horas.

Reactivos: 4,0 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 25 c.c. de ClBz. Para el aislamiento del producto de la reacción se adicionó éter de petróleo y la mezcla así obtenida se lavó con benceno y éter etílico obteniéndose un sólido verde. Análisis: % Cl = 40,39; % Cr = 19,55; % H = 4,39; C no se detectó. Calculado para $\text{Cl}_3\text{Cr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XXIV): % Cl = 39,92; % Cr = 19,52; % H = 4,54.

Experiencia 16.2. — Como Exp. 16.1 pero a 70-80°C durante 16 horas.

Reactivos: 8,0 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Cu}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 150 c.c. de ClBz. La mezcla que cristaliza en el medio al enfriar está constituida por ácido benzoico, que permanece insoluble al lavar con éter de petróleo, y otro producto que se disuelve. Al añadir un gran exceso del mismo disolvente aparece un aceite marrón, insoluble en éter etílico que tras varios lavados con el mismo, pasa a ser un sólido grumoso del mismo color. Análisis: % Cl = 21,23; % Cr = 15,50; % C = 35,99; % H = 3,46. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{OBz})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 0,44\text{BzOH}$ (XXV): % Cl = 21,24; % Cr = 15,58; % C = 36,27; % H = 3,51.

Experiencia 16.3. — Como Exp. 16.1 pero a reflujo durante 2,5 horas.

Reactivos: 8,0 grs. de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 75 c.c. de ClBz. Por adición de una gran cantidad de n-hexano se formó una sustancia pastosa de color verde oscuro, la cual no perdió su consistencia al ser lavada con éter etílico. Por adición de acetona se consigue obtener un sólido verde insoluble en agua y ácido, soluble en álcalis en caliente. Análisis: % Cl = 4,52; % Cr = 13,2; Cl/Cr = 0,50.

Experiencia 16.4. — Como Exp. 16.1 pero a reflujo durante 17 horas.

Reactivos: 8 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 75 c.c. de ClBz. El proceso de separación del producto de la reacción fue idéntico al seguido en la anterior. Análisis: % Cl = 4,73; % Cr = 13,95; Cl/Cr = 0,50.

Experiencia 17.1. — Reacción del nitrato de manganeso tetrahidratado con cloruro de benzoilo a 90-100°C durante 55 horas.

Reactivos: 5,74 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. Usando éter etílico como disolvente se obtiene un producto rosa claro soluble en agua. Análisis: % Cl = 18,72; % Mn = 14,30; % C = 45,51. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Mn}\cdot 2\text{BzOH}$ (XXVI): % Cl = 19,16; % Mn = 14,84; % C = 45,43.

Experiencia 18.1. — Reacción del nitrato férrico eneahidratado con cloruro de benzoilo a 90-100°C durante 16 horas.

Reactivos 3,4 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. En un ensayo previo de esta misma reacción a temperatura ambiente no se consiguió aislar el producto inorgánico de la misma. La presente experiencia fue iniciada a 2°C, aumentando paulatinamente la temperatura hasta la del ambiente pasándose con posterioridad a calentar a 90-100°C. Por adición de un gran volumen de n-hexano se separó de la disolución un aceite de color pardo quedando una disolución amarilla que contiene Fe^{3+} . El aceite se lavó con benceno varias veces. Análisis: % Cl = 29,02; % Fe = 23,36. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{OBz})$: % Cl = 28,60; % Fe = 22,53.

Experiencia 19.1. — Reacción del nitrato de cobalto hexahidratado con cloruro de benzoilo a 60-70°C durante 30 horas.

Reactivos: 4,42 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. El producto que se aísla del medio utilizando éter etílico es de color azul, soluble en agua en caliente. Análisis: % Cl = 27,67; % Co = 22,80; % C = 32,19. Calculado para $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot \text{BzOH}$: % Cl = 28,14; % Co = 23,39; % C = 33,37.

Experiencia 20.1. — Reacción del nitrato de níquel hexahidratado con cloruro de benzoilo a 60-70°C durante 31 horas.

Reactivos: 4,40 gr. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 c.c. de ClBz. Producto de color amarillo aislado por adición de éter etílico. Análisis: % Cl = 47,66; % Ni = 38,68. Calculado para Cl_2Ni con 13,66 % de indeterminado: Cl = 47,23; % Ni = 39,11.

Experiencia 21.1. — Reacción del nitrato de torio hexahidratado con cloruro de benzoilo a reflujo durante 5 horas.

Reactivos: 11,76 gr. de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 100 c.c. de ClBz.

En el medio de reacción se apreció un fuerte desprendimiento de Cl_2 , ClH y NO_2 a la vez que el producto sólido que permaneció en suspensión se disolvía. Al cabo de unos minutos se formó un sólido que persistió insoluble hasta que se detuvo el calentamiento. Este mismo sólido, lavado con éter etílico resulta ser el producto de la reacción. Análisis: % Th = 32,23; % C = 45,82; % H = 2,71. Calculado para $(\text{BzO})_4\text{Th}$ (XXX): % Th = 32,20; % C = 46,94; % H = 2,81.

Una experiencia llevada a cabo con igual cantidad de reactivos pero con un tratamiento a temperatura ambiente y 50-60°C durante 55 y 90 horas respectivamente dio lugar a un producto mezcla de Cl_4Th y $(\text{BzO})_4\text{Th}$. Análisis: % Cl = 16,13; % Th = 28,85; % C = 37,66. Calculado para $\text{Cl}_4\text{Th}\cdot 0,1(\text{BzO})_4\text{Th}\cdot 3,5\text{BzOH}$: % Cl = 16,24; % Th = 29,24; % C = 37,56.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. USÓN y E. GONZÁLEZ. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XII, 9 (1957).
- (2) R. USÓN y A. VITALLER. — Rev. Fac. Ciencias Oviedo, II, núms. 1 y 2 (1961).
- (3) R. USÓN y M. P. PUEBLA. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XX, serie 2.ª, 9 (1965).
- (4) R. USÓN y V. RIERA. — Rev. Fac. Ciencias Oviedo, VII, núm. 1, 83 (1966).
- (5) R. USÓN y V. RIERA. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XXVI, núm. 4, 625 (1971).
- (6) R. USÓN. — Discurso de Ingreso en la Acad. de Ciencias de Zaragoza (1969).

PROCESOS SOLVOLITICOS DE NITRATOS METALICOS CON CLORURO DE BENZOILO

- (7) R. C. PAUL, D. SINGH. — J. Chem. Soc. 319 (1959).
- (8) M. MAUNAYE, J. LANG. — Compt. Rend. 261, 3381 (1965).
- (9) J. J. LAGOWSKI. — *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*. Academic Press. Vol. III, pág. 189 (1970).
- (10) V. RIERA, R. USÓN: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XXV, serie 2.ª, 65 (1970).
- (11) J. W. MELLOR. — *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Longmans, Green and Co. Ltd. (1928). Vol. III, pág. 703.
- (12) GMELINS HANDBUCH. — Verlag Chemie, G. M. B. H. (1957), System Nummer 28 Teil B. Lieferun 2, pág. 461.
- (13) *Inorganic Syntheses*. Mac. Graw-Hill (1950). Vol. III, págs. 7-11.
- (14) S. PRASAD y K. P. SRIVASTAVA. — J. Indian Chem. Soc., 35, 261 (1958).
- (15) J. BESSON, H. D. HARDT. — Z. anorg. Chem. 277, 188 (1954).
- (16) G. B. FEILD. — J. Am. Chem. Soc., 61, 1817 (1939).
- (17) R. C. WEAST. — *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., 48th Edition (1967-68), B-174; B-175.
- (18) W. W. HARPLE, S. E. WIBERLEY, W. H. BAUER. — Anal. Chem., 24, 635 (1952).
- (19) F. A. SCOTT, J. GOLDENSON, S. E. WIBERLEY, W. H. BAUER. — J. phys Chem., 58, 61 (1954).
- (20) W. D. LUDKE, S. E. WIBERLEY, J. GOLDENSON, W. H. BAUER. — J. phys. Chem., 59 222 (1955).
- (21) V. N. MAKSIMOV, A. I. GRIGOR'EV. — Russ. J. Inorg. Chem., 9, 559 (1964).
- (22) J. W. MCBAIN, W. L. MCLATCHIE. — J. Am. Chem. Soc., 54, 3266 (1932).
- (23) R. C. MEHROTRA, K. C. PANDE. — J. Inorg. Nucl. Chem., 2,60 (1956).
- (24) R. C. MEHROTRA. — Nature, 172, 74 (1953).
- (25) C. T. MORTIMER, P. W. SELLERS. — J. Chem. Soc. 1978 (1963).
- (26) M. T. DANGYAN, M. R. ARGUTYAN, P. L. SHEKOYAN. — Erivan State Univ. Sci. Pubs., 12, 135 (1940); C. A. 3739³ (1940).
- (27) R. C. PAUL, J. M. SARAN, M. S. BAINS. — Indian J. Chem., 7, 384 (1969).
- (28) M. D. TAYLOR, C. P. CARTER, C. I. WYNTER. — J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1503 (1968).
- (29) J. H. S. GREEN, W. KYNASTON, A. S. LINDSEY. — Spectrochim. Acta, 17, 486 (1961).
- (30) E. FUNK. — Ber. Bunsenges. physik. Chem., 68, 617 (1964).
- (31) E. B. WILSON. — Phys. Rev. 45, 706 (1934).
- (32) D. H. WHIFFEN. — J. Chem. Soc. 1350 (1956).
- (33) BRAGG, MORGAN. — Proc. Roy. Soc. (London). A. 104, 437 (1923).
- (34) MORGAN, ASTBURY. — Proc. Roy. Soc. (London). A. 112, 441 (1926).
- (35) A. B. P. LEVER, D. OGDEN. — J. Chem. Soc. (A), 2041 (1967).
- (36) N. F. CURTIS. — J. Chem. Soc. (A), 1579 (1968).
- (37) A. I. GRIGOR'EV, E. G. POGODILOVA, A. V. NOVOSELOVA. — Russ. J. Inorg. Chem., 10, 416 (1965).
- (38) N. N. GREENWOOD. — *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*. The Chemical Society. Vol. 1, pág. 201.
- (39) T. A. STEPHENSON, G. WILKINSON. — J. Inorg. Nuclear Chem., 29, 2122 (1967).
- (40) T. N. SRIVASTANA, S. K. LANDON. — Z. anorg. Chem., 353, 87 (1967).
- (41) F. BURRIEL, F. LUCENA, S. ARRIBAS. — Química Analítica Cualitativa. Paraninfo, 7.ª Edición (1970).
- (42) F. BERMEJO. — *Química Analítica Cuantitativa*. Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela, 2.ª Edición (1963).
- (43) G. SCHWARZENBACH. — *Las complexonas en el análisis químico*. Ediciones Atlas. Madrid (1959).
- (44) L. ERDEY. — *Gravimetric Analysis*. Part 2. Pergamon Press. First English Edition (1965).

COMPLEJOS DE Ni(II) y Co(II) CON ACIDOS PIRIDIN Y QUINOLIN CARBOXILICOS

P O R

F. GÓMEZ BELTRÁN y T. ALFARO LOZANO

Departamento de Química Inorgánica. Cátedra de Química Inorgánica Estructural.
Centro Coordinado con el C. S. I. C. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Abstract

In order to obtain values of the «ligand field» parameters of O_4N_2Me cromophores, nine nickel (II) and eight cobalt (II) complexes with pyridin and quinoline carboxylates have been prepared.

Magnetic susceptibility and U-V spectroscopic measurements enabled us to appoint the symmetry which corresponds to every complex measured.

From the d-d spectra of the prepared complexes we have drawn the «dipole moments» of their corresponding ligands relative to that of the «oxinate» chelating group.

Moreover infrared spectra gave us information about the dentate character of the carboxylate in those complexes.

1. Introducción

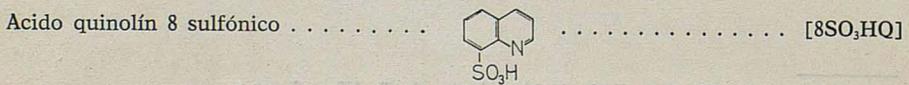
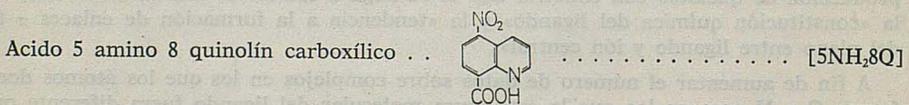
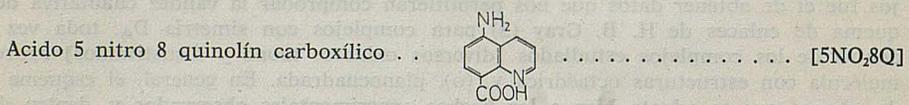
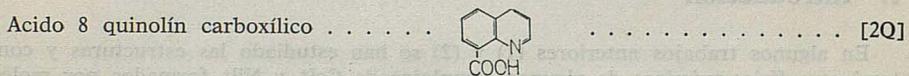
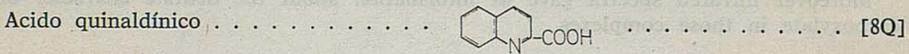
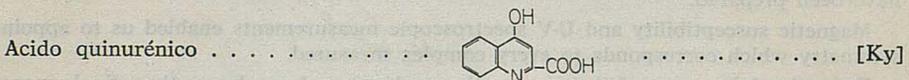
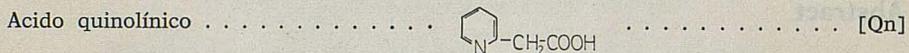
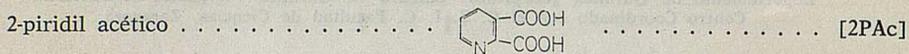
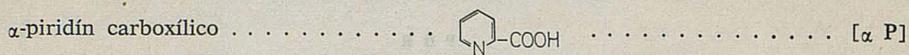
En algunos trabajos anteriores (1) y (2) se han estudiado las estructuras y comportamientos físico-químicos de algunos complejos de Co^{2+} y Ni^{2+} formados por moléculas quelantes con átomos donores O y N en la misma molécula. El objetivo de dichos trabajos fue el de obtener datos que nos permitieran comprobar la validez cualitativa del esquema de enlaces de H. B. Gray (3) para complejos con simetría D_{4h} , toda vez que, dentro de los complejos estudiados [diversos oxinatos mono y disustituídos] aparecían molécula con estructuras octaédrica y, (o), planocuadrada. En general, el esquema citado, parece que se adapta bien a los hechos experimentales observados y, dentro de su simplicidad, parece que puede servir como criterio ordenador de la «tendencia hacia la producción de quelatos con simetría D_{4h} » si se llega a establecer una relación clara entre la «constitución química del ligando» y la «tendencia a la formación de enlaces π fuera del plano entre ligando y ión central».

A fin de aumentar el número de datos sobre complejos en los que los átomos donores fueran O y N pero en los que la estructura molecular del ligando fuera diferente que la de las «oxinas», se llevó a cabo la preparación y estudio estructural de los quelatos de Co^{2+} y Ni^{2+} que a continuación se describen.

Este trabajo constituyó la Tesis de Licenciatura de T. Alfaro Lozano.

2. Preparación de los ligandos y complejos

Se eligieron como ligandos diferentes ácidos piridín y quinolín carboxílicos. Estos fueron:



COMPLEJOS DE Ni(II) Y Co(II) CON ACIDOS PIRIDIN Y QUINOLIN CARBOXILICOS

Los ácidos anteriores se eligieron por varios motivos:

1. Eran capaces de proporcionar ciclos quelatos de 5 ó 6 miembros.
2. Nos iban a permitir estudiar la influencia de los sustituyentes sobre la acidez de los grupos $-\text{COOH}$ y, por tanto, sobre la estructura y propiedades de los quelatos formados a su través.
3. Nos darían indicios de los efectos producidos al sustituir el grupo $-\text{COOH}$ por el $-\text{SO}_3\text{H}$.

Los compuestos [Qn] y [2Q] fueron de la casa FLUKA A. G. calidad «purissimum», y se emplearon sin ulterior purificación. Las sustancias [α P], [Ky] y [8SO₃HQ] procedieron también de FLUKA, pero su calidad fue «purum». Se recrystalizaron varias veces de alcohol, ácido acético 3N y agua caliente respectivamente.

Los ácidos [8Q], [5NO₂8Q] y [5NH₂8Q] se sintetizaron siguiendo los métodos descritos en (4) y (5).

Finalmente, el compuesto [2Pac], procedía de la casa ALDRICH y era un producto de alta pureza. Se empleó sin ulterior purificación.

En los casos en que los ligandos se sintetizaron o se purificaron por recrystalizaciones sucesivas se emplearon como criterios de pureza los puntos de fusión y los análisis elementales de C, H y N.

En general, las técnicas de preparación de los complejos de cobalto y níquel divalentes de estos ligandos fueron muy semejantes. Consistieron en la mezcla, en cantidades

TABLA 1

Resultados de los análisis elementales y fórmulas propuestas para los complejos aquí estudiados.

Complejos de Ni ²⁺							
Ligando	Encontrado %			Calculado %			Fórmula propuesta para el complejo
	N	C	H	N	C	H	
[8Q]	6,43	54,70	3,64	6,38	54,70	3,68	[8Q] ₂ Ni.2H ₂ O
[5NO ₂ 8Q]	10,56	45,00	2,63	10,59	45,40	2,67	[5NO ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O
[5NH ₂ 8Q]	11,77	51,30	3,89	11,94	51,21	3,87	[5NH ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O
[2Q]	6,38	54,71	3,84	6,38	54,70	3,68	[2Q] ₂ Ni.2H ₂ O
[Ky]	5,98	51,00	3,44	5,95	50,99	3,43	[Ky] ₂ Ni.2H ₂ O
[α P]	7,88	40,45	3,69	7,85	40,37	3,96	[α P] ₂ Ni.3H ₂ O
[Qn]	6,41	38,70	2,87	6,58	38,38	2,83	[Qn] ₂ Ni.2H ₂ O
[2Pac]	7,50	44,96	4,47	7,45	44,71	4,55	[2Pac] ₂ Ni. $\frac{1}{2}$ H ₂ O
[8SO ₃ HQ]	5,51	42,03	3,20	5,48	42,28	3,16	[8SO ₃ HQ] ₂ Ni.2H ₂ O
Complejos de Co ²⁺							
[8Q]	6,44	54,68	3,73	6,38	54,69	3,68	[8Q] ₂ Co.2H ₂ O
[5NO ₂ 8Q]	10,51	45,15	2,67	10,59	45,38	2,67	[5NO ₂ 8Q] ₂ Co.2H ₂ O
[5NH ₂ 8Q]	11,85	51,26	3,81	11,94	51,18	3,87	[5NH ₂ 8Q] ₂ Co.2H ₂ O
[Ky]	5,37	47,74	3,91	5,52	47,34	3,98	[Ky] ₂ Co.3H ₂ O
[α P]	7,38	38,58	4,01	7,45	38,41	4,31	[α P] ₂ Co.4H ₂ O
[Qn]	6,44	39,21	2,80	6,55	38,35	2,83	[Qn] ₂ Co.2H ₂ O
[2Pac]	7,44	44,88	4,42	7,42	44,69	4,52	[2Pac] ₂ Co.2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O
[8SO ₃ HQ]	5,54	42,23	3,25	5,47	42,26	3,16	[8SO ₃ HQ] ₂ Co.2H ₂ O

estequiométricas y en medio acuoso, de disoluciones de concentración conocida de los acetatos de Ni^{2+} y Co^{2+} y disoluciones, totales o parciales, del ligando, o de su sal sódica, en alcohol etílico o agua según el caso.

En el caso de añadir el ligando disuelto o desleído en alcohol o agua, la mezcla se llevaba a $\text{pH} \approx 6$ mediante NaOH 0,5N con lo que precipitaba el quelato casi siempre. Así se prepararon los complejos [8Q], [5NO₂8Q], [5NH₂8Q], [2Q], [Ky], [α P] y [2Pac].

En el caso del ácido quinolínico, debido a la presencia del segundo —COOH en posición 3, la adición de NaOH para llevar el pH hacia un valor de 6 produjo la disolución de los quelatos. Para evitarlo, estos compuestos se precipitaron a $\text{pH} \approx 2$ pues eran ya bastante insolubles. Sin embargo, los rendimientos en quelato fueron bajos.

En el [8SO₃HQ] se formó un precipitado al mezclar disoluciones acuosas de los acetatos metálicos con disoluciones acuosas del ácido quelante. El pH fue igual a 4. No se alcalinizó más pues los complejos formados eran bastante insolubles.

En todos los casos, los complejos se filtraron, se lavaron varias veces con agua y alcohol etílico para eliminar las sales que los pudiesen mojar y se dejaron secar al aire.

Los quelatos formados se analizaron de C, H y N en un aparato Perkin Elmer 240. De los resultados de los análisis se dedujeron sus más probables fórmulas químicas que, junto con dichos resultados, pueden verse en la Tabla 1.

En la parte correspondiente a los complejos de Co^{2+} , en la Tabla I, falta el compuesto [2Q]₂Co.H₂O. Este compuesto resultó ser un complejo pentacoordinado y se ha estudiado, junto con otros quelatos de índice de coordinación cinco, en otro lugar (6).

Todos los compuestos estudiados son sólidos pulverulentos de colores, verdes, azules, rojos o rosados, dependiendo del color del ligando y del catión.

3. Medidas de susceptibilidad magnética

Se llevaron a cabo en todos los casos con una instalación existente en nuestro Departamento (7).

Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 2 y 3.

TABLA 2

Comportamiento magnético de los complejos de Ni^{2+}

Complejo	Momento magnético, μ_B	Temperatura °K
[5NO ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	3,11	—
[5NH ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	3,15	—
[2Q] ₂ Ni.2H ₂ O	3,16	—
[8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	3,18	77,4
[Ky] ₂ Ni.2H ₂ O	3,18	293,6
[α P] ₂ Ni.3H ₂ O	3,06	291,8
[Qn] ₂ Ni.2H ₂ O	3,03	294,5
[2Pac] ₂ Ni.2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	3,01	296,5
[8SO ₃ HQ] ₂ Ni.2H ₂ O	3,03	297,3

En cada uno de los tres primeros compuestos de la Tabla 2 se llevaron a cabo las medidas de susceptibilidad magnética a seis temperaturas distintas. Con los valores obtenidos se obtuvieron las mejores rectas $\frac{1}{X} \rightarrow T$ de las que se dedujeron los momentos

magnéticos que aparecen en la Tabla 2 y las θ de Weiss correspondientes. Estas últimas, por el orden con que aparecen en la citada Tabla son: 8,41, 6,28 y 1,1 °K y, en todos los casos, corresponden a antiferromagnetismo. Dados los pequeños valores de θ se supuso

que, en los demás complejos, sucedería prácticamente lo mismo, por lo que, desde entonces, sólo se hicieron medidas a una temperatura, normalmente la ambiente, calculándose los momentos magnéticos en la suposición de que los compuestos cumplen la ley de Curie.

Como el objetivo de estas medidas era comprobar que, según sugiere la fórmula, los complejos eran octaédricos, una vez constatado en algunos casos que el comportamiento magnético era el normal, no nos mereció la pena el esfuerzo de medir la curva susceptibilidad temperatura en todos, ya que es muy pequeña la información adicional que ella puede suministrar en el caso de los complejos octaédricos de níquel divalente.

TABLA 3
Comportamiento magnético de los complejos de Co²⁺

Complejo	Rectas $1/\chi \rightarrow T$	Magnetones Boh, μ_B	θ °K
[8Q] ₂ Co.2H ₂ O	$1/\chi = 2309,99 + 148,55 T$	4,88	15,55
[5NO ₂ 8Q] ₂ Co.2H ₂ O	$1/\chi = 702,69 + 194,89 T$	4,67	3,61
[5NH ₂ 8Q] ₂ Co.2H ₂ O	$1/\chi = -84,19 + 131,68 T$	5,35	-0,64
[α P] ₂ Co.4H ₂ O	$1/\chi = 1426,31 + 138,16 T$	4,67	10,32
[Qn] ₂ Co.2H ₂ O	$1/\chi = 1159,17 + 164,84 T$	4,56	7,03
[8SO ₃ HQ] ₂ Co.2H ₂ O	$1/\chi = 1709,25 + 189,55 T$	4,67	9,02
[Ky] ₂ Co.3H ₂ O	$1/\chi = 1318,18 + 193,85 T$	4,58	6,80
[2Pac] ₂ Co.2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	$1/\chi = 2811,49 + 127,39 T$	4,81	22,06

Los datos de la Tabla 3 proceden en cada caso, de siete medidas de susceptibilidad magnética a siete temperaturas diferentes (tres en la zona 65-77° K, dos en la zona 195-220°K, una en la zona de 260°K y otra a 300°K). En el caso de los complejos de Co²⁺, a diferencia de lo que se hizo en el de los de Ni²⁺, se realizaron estas medidas con el fin de hallar los mejores valores de μ ya que, de ellos, se puede obtener información sobre la distorsión del campo de los ligandos en cada caso.

4. Medidas espectroscópicas en el visible y ultravioleta

Se llevaron a cabo, por lo general, sobre los complejos en estado sólido empleando la técnica de reflectancia difusa y con un patrón de CO₃Mg.

Los máximos de las bandas halladas se dan en las Tablas 4 y 5.

TABLA 4
Comportamiento espectroscópico en el visible-ultravioleta de los complejos de Ni²⁺

Complejo	ν, cm^{-1} ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$	ν, cm^{-1} ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$	ν, cm^{-1} ${}^3T_{2g}(P) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$
[8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	9.800	16.130	trans.
[5NO ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	10.030	16.000	»
[5NH ₂ 8Q] ₂ Ni.2H ₂ O	8.700	trans.	»
[2Q] ₂ Ni.2H ₂ O	9.520	16.000	»
[Ky] ₂ Ni.2H ₂ O	(9.700)	15.000	»
[α P] ₂ Ni.3H ₂ O	(9.500) — 11.000	16.500	»
[Qn] ₂ Ni.2H ₂ O	9.600 — 11.950	16.300	»
[2Pac] ₂ Ni.2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	(8.950) — 11.200	16.000	»
[8SO ₃ HQ] ₂ Ni.2H ₂ O	8.950	13.450 — 15.000	25.800

TABLA 5

Comportamiento espectroscópico en el visible-ultravioleta, de los complejos de Co^{2+}

Complejo	Transiciones (cm^{-1})		
	${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
$[\text{8Q}]_2\text{Co.2H}_2\text{O}$	9.300	(19.800)	(23.200)
$[\text{5NO}_2\text{8Q}]_2\text{Co.2H}_2\text{O}$	9.200	(18.700)	(22.200)
$[\text{5NH}_2\text{8Q}]_2\text{Co.2H}_2\text{O}$	9.000	—	—
$[\text{Ky}_2]\text{Co.3H}_2\text{O}$	8.690	20.000	22.100
$[\alpha \text{ P}]_2\text{Co.4H}_2\text{O}$	9.000	20.000	22.800
$[\text{Qn}]_2\text{Co.2H}_2\text{O}$	9.000	20.000	transf.
$[\text{2PAc}]_2\text{Co.2} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	9.550	20.000	24.650
$[\text{8SO}_3\text{HQ}]_2\text{Co.2H}_2\text{O}$	(8.330)	20.000	21.000

Como es habitual, los valores entre paréntesis indican hombros o bandas poco diferenciadas.

5. Comportamiento espectroscópico en el infrarrojo de los complejos

Mediante un espectrofotómetro Beckman modelo IR 20A se realizaron los espectros de los complejos en la zona del cloruro sódico. En general, se llevaron a cabo con los productos en estado sólido, bien dispersos en nujol o bien en pastillas de bromuro potásico.

De los datos de espectros IR se pretendían dos tipos diferentes de información:

- El carácter de la ligadura del H_2O al ión central, y
- El tipo de unión del $-\text{COO}^-$ al catión central.

Lo primero se pudo inferir de la posición en el espectro (zona de $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) de las bandas de tensión O-H del agua y lo segundo de las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del grupo carboxilo (región $1700\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$). Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 6. Se emplearon sólo los quelatos de níquel.

TABLA 6

Espectros IR de quelatos de níquel

Complejo	Región $3.000\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$	Región $1.700\text{-}1.300 \text{ cm}^{-1}$		$\Delta \text{ cm}^{-1}$
		ν_{anti}	ν_{sim}	
$[\text{8Q}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3380	1625	1375	250
$[\text{5NO}_2\text{8Q}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3360	1630	1380	250
$[\text{5NH}_2\text{8Q}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3370	1610	1375	235
$[\alpha \text{ P}]_2\text{Ni.3H}_2\text{O}$	3400 — 3040	1620	1380	240
$[\text{Ky}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3420	1600	1380	220
$[\text{2Q}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3350	1625	1410	215
$[\text{Qn}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$	3400	—	—	—
$[\text{2PAc}]_2\text{Ni.2} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	3360 — 3200	1580	1390	190

En la Tabla 6 no se incluyen los datos del $[\text{8SO}_3\text{HQ}]_2\text{Ni.2H}_2\text{O}$, porque presentan características estructurales muy diferentes a los demás complejos aquí estudiados.

6. Discusión de los resultados

a) Complejos de Ni^{2+}

De los datos recogidos en las Tablas 1, 2 y 4 resulta evidente que todos los complejos de níquel estudiados son octaédricos, pues sus momentos magnéticos valen alrededor de tres magnetones de Bohr y las transiciones en el visible y ultravioleta recogidas en la Tabla 2, responden bien a este comportamiento.

Teóricamente, de acuerdo con el modelo simple de «campo cristalino», seis cargas iguales colocadas en los vértices de un octaedro regular descomponen los niveles degenerados 3F y 3P del ión central ($3d^8$) en cuatro niveles, tres procedentes del 3F [$^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$ y $^3T_{1g}$] y uno del 3P [$^3T_{1g}$]. Entre estos niveles son posibles tres saltos de spín permitido: $T_{2g}(F) \leftarrow A_{2g}(F)$; $T_{1g}(F) \leftarrow A_{2g}(F)$ y $T_{1g}(P) \leftarrow A_{2g}(F)$. Normalmente, estos saltos d-d, de poca intensidad, aparecen en el caso de ligandos con átomos donores nitrógeno y oxígeno, hacia 9000, 15000, y 25000 cm^{-1} (8).

Todo lo dicho es válido también para ligandos sin carga (como el $\gg N$: p. ej.) sin más que sustituir cargas eléctricas por momentos dipolares (9).

Cuando las seis cargas o momentos que producen el potencial perturbador son diferentes (todos entre sí o en grupos), el modelo predice más de tres bandas. Si p. ej., los momentos dipolares del plano de la base son iguales entre sí y diferentes a los existentes en los vértices del octaedro, el modelo predice seis bandas, distribuidas por lo general en tres parejas y, para cada pareja, el promedio ocupa, más o menos, las posiciones dadas para los máximos únicos que aparecen cuando el campo eléctrico lo producen seis momentos dipolares iguales. En general cuanto mayor es la diferencia entre los μ (momento dipolar) de los distintos ligandos, mayor es la separación entre los máximos de las dos bandas de cada pareja.

En nuestro caso, la estructura de los espectros cuyos tránsitos d-d reflejan los valores numéricos de la Tabla 2, parece corresponder al caso de un complejo mixto con dos momentos dipolares diferentes pues, en todos los casos, aun en aquellos en los que se da sólo un valor de ν en cm^{-1} , las bandas observadas tienen la estructura que corresponde a la suma de dos bandas próximas. Esto se distingue muy bien, toda vez que las bandas d-d simples deben ser gaussianas típicas y, por tanto, simétricas. Nunca se da este caso en los espectros de los complejos aquí estudiados, lo que revela la asimetría de los campos cristalinos presentes. A pesar de ser esto cierto en todos los casos, sólo cuando en forma razonable hemos podido separar los dos componentes de cada pareja, hemos dado los dos valores correspondientes. Ello ha sido posible a veces para el tránsito $T_{2g} \leftarrow A_{2g}$ y casi nunca para los $T_{1g}(F) \leftarrow A_{2g}$ y $T_{1g}(P) \leftarrow A_{2g}$.

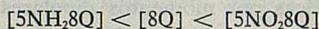
El modelo simple del campo cristalino predice 9 bandas en el caso de tres parejas distintas de μ en posiciones trans, cosa que, presumiblemente correspondería a nuestros complejos. Ni el aparato empleado (Beckman DU), ni el método de medida (reflectancia difusa) pueden dar la resolución necesaria para obtener las tres bandas de cada triplete. Por otro lado, dado que, como veremos, el anillo heterocíclico puede servir de puente, en la mayor parte de los casos, entre los grupos donores a través de su sistema de electrones π , es bastante razonable el esquema de dos μ diferentes (axial con simetría D_{4h} y apical) para nuestro caso.

De la tabla 2, y en este contexto, se deduce el hecho de que todos los complejos formados por los ácidos piridín y quinolín carboxílicos son, como podía esperarse, muy semejantes en cuanto a la intensidad del campo cristalino a que está sometido el ión central pues, salvo excepciones en uno u otro sentido (los 5NH₂8Q y 2Pac puede que sean las únicas excepciones) la transición $T_{2g}(F) \leftarrow A_{2g}(F)$, que mide casi directamente esta intensidad (10 Dq), está prácticamente en el mismo sitio, entre 9500 y 10000 cm^{-1} . Igual sucede con la segunda, $T_{1g}(F) \leftarrow A_{2g}(F)$ que, en general, ronda los 16000 cm^{-1} , salvo en el caso del $[Ky]_2Ni.2H_2O$.

Como también era lógico de esperar, el complejo $[8SO_3HQ]_2Ni.2H_2O$ es muy diferente a los demás, lo que se ve en las posiciones de las parejas de bandas que componen cada, digamos, «doblete».

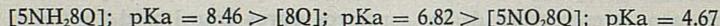
Desde el punto de vista de la diferencia entre los μ_{axial} y μ_{apical} , los quelatos de níquel de los ácidos $[\alpha P]$, $[Qn]$ y $[2Pac]$ están más distorsionados que los demás, lo que significa mayores $\Delta\mu$. Curiosamente, esto se produce en el caso de dos complejos que por sus especiales características pueden tener más puentes de hidrógeno $[\alpha P]_2Ni.3H_2O$ y $[Qn]_2Ni.2H_2O$ y en el del $[2Pac]_2Ni.2\frac{1}{2}H_2O$ en que, además, debido al CH_2 existente entre el anillo de piridina y el $-COO^-$, existe una rotura de la resonancia de dobles enlaces que, en los otros casos, tiende a equilibrar las características donoras de los dos grupos ligantes.

Considerándolos en grupos más pequeños, es evidente que los tres ácidos 8 quinolín carboxílicos ($[8Q]_2Ni.2H_2O$, $[5NO_28Q]_2Ni.2H_2O$ y $[5NH_28Q]_2Ni.2H_2O$) deben de ser bastante semejantes pues, en los tres casos, se formará un ciclo de seis miembros y, presumiblemente, de la misma forma y a través de los mismos átomos. Sin embargo, en la realidad la cosa no es tan evidente, al menos respecto a la intensidad del 10 Dq, pues la posición del primer tránsito d-d sugiere un campo creciente en el sentido:



Es un hecho desafortunado que la posición de una fuerte banda de absorción, seguramente una transferencia de carga $n \rightarrow \pi^*$ del $-NH_2$ en posición 5 al sistema π^* del anillo de quinoleína y situada en unos 24000 cm^{-1} , enmascare el tránsito ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ en este complejo, transición que nos ayudaría a sustentar nuestra conclusión.

De acualquier forma, los datos de la primera banda d-d están de acuerdo con el orden relativo de valores de pKa de los grupos $-COOH$ en estos ligandos. Estos valores, tomados de (4) y (5) dan, el orden decreciente de pKa:

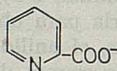


orden que está de acuerdo con los efectos inductivos de los sustituyentes.

Curiosamente, este orden decreciente de pKa coincide con el creciente de 10 Dq, significando que un creciente carácter polar del enlace oxígeno metal se traduce en mayores valores del μ axial. Aquí parece que la robustez del enlace covalente es paralela con la mayor intensidad del campo cristalino.

Los cuatro ácidos que forman los quelatos a través de los $-COOH$ en posición dos, $[2Q]$, $[Ky]$, $[\alpha P]$ y $[Qn]$ debieran de dar lugar a complejos bastante semejantes pues, en todos los casos, los ciclos son de cinco miembros y los forman los mismos átomos. Estos ciclos deben de tener más tensión que los de seis miembros formados por los 8-quinolín carboxílicos y ello se debe de traducir en mayores distorsiones.

En todos los casos, el grupo quelante básico es el:



con sustituyentes en 4 (Kynurénico), 3 (Quinoleínico) y 5,6 (Quinaldínico). Ahora bien, los sustituyentes son diferentes en cada caso por lo que poco se podrá concluir desde nuestros datos acerca de la acción de estos grupos.

Un hecho destacado es el bajo valor de la transición ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ en el $[Ky]_2Ni.2H_2O$. Además, el espectro V-UV revela, por su forma, que el complejo tiene poca distorsión, pues la banda de 15000 cm^{-1} es muy simétrica. Esta segunda observación indica que la sustitución de un $-OH$ en para con el $\gg N$ heterocíclico puede que modifique su carácter básico lo suficiente para que los μ axiales se parezcan más a los μ apicales producidos por el agua.

Es interesante indicar que en este complejo, el —OH fenólico está libre, como pone de manifiesto su espectro IR, en el que existe una banda fina en 3600 cm^{-1} que sólo puede corresponder a la vibración de tensión O—H.

El caso del $[2\text{PAC}]_2\text{Ni}\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ es también interesante pues, en él, era de esperar que se produjesen distorsiones mayores que en los demás casos como consecuencia del ciclo de seis miembros que se debe de formar. Sin embargo, no es así y, desde luego, la diferencia entre las ν_{max} de las dos bandas del primer «doblete» es del mismo orden que la que existe en el $[\text{Qn}]_2\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El único complejo realmente diferente es el producido por el ácido quinolín 8 sulfónico. Dado el alcance de nuestro espectrofotómetro ($\approx 8000\text{ cm}^{-1}$) no sabemos si la banda de 8900 cm^{-1} es la superior del primer doblete d-d o es ya la envolvente de dicho doblete. Si fuese el primer caso, cosa que estaría más de acuerdo con la posición de las dos bandas del segundo doblete, el campo cristalino que ve el Ni^{2+} sería mucho menor que en los otros casos.

Los espectros infrarrojos por su parte, ponen de manifiesto que la unión del —COO— al ión central se hace a través del carboxílico actuando como ligando monodentado. Ello, que podría presumirse de las fórmulas químicas a que corresponden los análisis de C, H y N, se comprueba por el elevado valor que toma Δ ($\Delta = \nu_{\text{anti}} - \nu_{\text{sim}}$ del grupo carboxilato) en casi todos los casos.

Según (12), en el $\text{CH}_3\text{—COO—}$, valores de Δ entre 180 y 190 corresponden al carboxilato cuando actúa como ligando bidentado, mientras que valores superiores a 200 corresponden al $\text{CH}_3\text{—COO}^-$ actuando como ligando monodentado. Si bien es cierto que los de Δ no son comparables entre sí para distintos ácidos formadores de sales con el mismo catión, pues los restos unidos al —COOH influyen en su valor, los valores de la Tabla 6 apoyan la conclusión antes indicada.

En un caso existe además una confirmación casi experimental de la ligadura $\text{Ni}^{2+}\text{—COO}^-$. Según Loiseleur (10), en el complejo $[\alpha\text{P}]_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ los seis ligandos que forman el octaedro alrededor del ión Ni^{2+} son: dos grupos carboxilato en trans actuando como ligandos monodentados, dos nitrógenos heterocíclicos en trans y en el mismo plano que los oxígenos de los dos —COO— y dos moléculas de agua en los vértices superior e inferior del octaedro. Las otras dos moléculas de agua son intersticiales y situadas a ambos lados de un eje binario helicoidal que existe en la celdilla. Todas las moléculas de agua están unidas entre sí por puentes de hidrógeno.

Del trabajo de este autor (10) se deducen las distancias carbono-oxígeno que se ven en la Fig. 1.

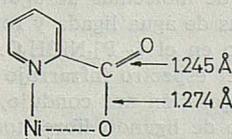


FIG. 1

Es cierto que el α -picolinato de níquel que hemos preparado no se corresponde exactamente con el del trabajo de Loiseleur pues tiene una molécula de agua menos. Sin embargo, ello no debe de afectar demasiado a las distancias existentes entre los átomos perteneciente a la primera esfera de coordinación del complejo.

Las distancias O (carboxílico)—Ni, \gg N—Ni y O (agua)—Ni son, en el caso del $[\alpha\text{P}]_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de 2,053 (10), 2,068 (7) y 2,100 (11) Å respectivamente, lo que pone de manifiesto que este complejo posee un octaedro poco distorsionado de acuerdo con su espectro V—UV.

Es interesante indicar que, inmediatamente a la precipitación, el α -picolinato de níquel nos apareció con cuatro moléculas de agua, conservando éstas durante un cierto tiempo

en condiciones normales. Sin embargo, colocado en un desecador a vacío sobre P_2O_5 , pierden una de ellas. Hemos preferido trabajar con la forma trihidratada, pues dada la forma suave ($T \approx 300^\circ K$) como el producto original pierde agua, el $[\alpha P]_2Ni.3H_2O$ no debe ser muy diferente, en cuanto al entorno alrededor del ión Ni^{2+} , de la forma tetrahidratada.

El complejo del ácido α -picolínico presenta una particularidad interesante. En la zona de 3000-35000 cm^{-1} tiene dos bandas. Evidentemente, estas bandas son debidas a las vibraciones de tensión del O—H de los dos tipos de moléculas de agua presente en el complejo, «agua libre» y «agua ligada».

En un principio, podría pensarse que el «agua libre» diera lugar a la banda de 3400 cm^{-1} mientras que el «agua ligada» debiera de producir la de 3040 cm^{-1} . El hecho de que el oxígeno del H_2O ligado se debe de volver más electronegativo como consecuencia de su «enlace» con el ión Ni^{2+} debiera de traducirse en un debilitamiento de la unión O—H y, por tanto, en un desplazamiento de su banda de tensión hacia menores números de onda. Teóricamente, Sartori y otros (11) han calculado que la ν_{O-H} para el agua ligada debe de desplazarse hacia mayores longitudes de onda en unos 400-500 cm^{-1} respecto a la ν_{O-H} del agua libre.

En este contexto parecería razonable asociar ν_{O-H} (agua ligada) con 3040 cm^{-1} . Sin embargo, el desplazamiento indicado por Furlani sólo se refiere al caso en que las moléculas de agua sean independientes es decir, que entre ellas no haya puentes de hidrógeno.

Los puentes de hidrógeno, en el caso de moléculas ligadas, parece que actúan en sentido contrario que el ión central y, así, desplazan las ν_{O-H} hacia mayores frecuencias. Por el contrario, sobre las moléculas de agua no ligadas, actúan desplazando el ν_{O-H} hacia menores frecuencias.

Como prueba experimental de esta conclusión está el hecho de que al deshidratar el $[\alpha P]_2Ni.3H_2O$ a $136^\circ C$ y a vacío sobre P_2O_5 , se produjo un producto cuyo análisis correspondía a la fórmula $[\alpha P]_2Ni.2H_2O$ (Hallado: N = 8,47, C = 43,29, H = 3,21. Calculado: N = 8,27, C = 42,52, H = 3,57) paramagnético y de momento igual a 3,18 magnetones de Bohr. Pues bien, el espectro infrarrojo de este producto presenta sólo una banda en la región de 3000-3400 cm^{-1} , banda que está en 3360 cm^{-1} . La banda desaparecida, la de 3040 cm^{-1} , parece que hay que asignarle a la molécula de agua intersticial, pues es inconcebible que los puentes de hidrógeno pudiesen ser más robustos que la unión Ni—H₂O.

Posterior calentamiento de este compuesto a la misma temperatura no produjo modificación alguna del espectro IR.

En el caso del complejo $[2Pac]_2Ni.2\frac{1}{2}H_2O$ el espectro infrarrojo puso también de manifiesto la existencia de dos tipos de moléculas de agua. Las bandas en 3350 y 3200 cm^{-1} debían de corresponder a moléculas de agua ligada y reticular, respectivamente, de acuerdo con lo anteriormente observado en el $[\alpha P]_2Ni.3H_2O$.

Es interesante indicar que en el espectro infrarrojo del $[2Pac]_2Ni.2\frac{1}{2}H_2O$ existía una banda en 1665 cm^{-1} cuya forma y posición nos condujo, en principio, al error de suponer que este complejo tenía un exceso de ligando libre; toda vez que en el correspondiente espectro del clorhidrato de 2 piridil acético existía, en 1650 cm^{-1} , la vibración de tensión del grupo $>C=O$. Sin embargo, un calentamiento ($135^\circ C$) a vacío sobre P_2O_5 de los complejos $[2Pac]_2Co.2\frac{1}{2}H_2O$ y $[2Pac]_2Ni.2\frac{1}{2}H_2O$ nos reveló que tal banda en 1665 era debida al agua pues desapareció totalmente al convertirse en anhidros dichos compuestos. Además, el control intermedio de los grados de anhidridación conseguidos nos reveló que las vibraciones de tensión O—H antes asignadas a las aguas ligadas y reticulares eran las correctas pues desapareció primero el hombro de 3200 cm^{-1} .

Curiosamente todos los demás complejos, que sólo tienen dos moléculas de agua, presentan únicamente una absorción entre 3350-3420 cm^{-1} lo que nos permite apoyar nuestras conclusiones anteriores ya que, es de esperar, que en todos ellos existan puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua enlazadas y los grupos $>CO$, análogos a los que existen en el $[\alpha P]_2Ni.4H_2O$ (10).

b) *Complejos de Co²⁺*

Las Tablas 1, 3 y 5 ponen de manifiesto que todos los complejos estudiados son octaédricos.

De acuerdo con los momentos magnéticos de la Tabla 3 la distorsión del octaedro que rodea al Co²⁺ no es demasiado grande, pues el «quenching» de la contribución orbital correspondiente al término fundamental ⁴T_{1g}(F) es pequeño.

De los valores de la Tabla 5, dejando fuera los [2Pac]₂Ni.2H₂O y [8SO₃HQ]₂Co.2H₂O, se deduce que, en promedio, dos oxígenos carboxílicos, dos nitrógenos piridínicos y dos moléculas de agua producen un campo cristalino cuyas transiciones d-d están, en promedio, en 9032, 19540 y 22576 cm⁻¹ respectivamente. Estos valores no son muy diferentes que los que aparecen en los «oxinatos» de cobalto divalente (2) (9311 y 20367 cm⁻¹ respectivamente para los tránsitos ⁴T_{1g}(F) ← ⁴T_{2g}(F) y ⁴T_{1g}(F) ← ⁴A_{2g}(F)). De acuerdo con el diagrama de Tanabe y Sugano, la banda ⁴T_{1g}(F) ← ⁴T_{1g}(P) debía de haber aparecido en los «oxinatos» de cobalto en 22900 cm⁻¹ valor que no coincide mal con el de 22600 cm⁻¹ obtenido a partir de los piridín y quinolín carboxilatos aquí estudiados.

En los complejos de cobalto, al igual que nos sucedía en el caso de los de níquel, el compuesto [8SO₃HQ]₂Co.2H₂O se diferencia del promedio en cuanto a su comportamiento espectroscópico en el visible y ultravioleta. Los valores de frecuencia de sus tránsitos d-d revelan un campo cristalino más pequeño que el producido por los carboxilatos, cosa que está de acuerdo con lo observado también en el correspondiente complejo de níquel. En este caso, la unión del oxígeno ácido a un azufre en vez de a un carbono parece influir en forma apreciable en su comportamiento como ligando.

Conclusiones

La conclusión general más importante que puede obtenerse de este trabajo es, como ya hemos dicho, que los oxígenos carboxílicos de los ácidos aquí estudiados y los oxígenos fenólicos de las 8 hidroxiquinoleinas no deben de ser muy diferentes en cuanto al «campo eléctrico» que producen alrededor de los iones Ni²⁺ y Co²⁺ englobados en quelatos de fórmula general L₂Me.2H₂O. Este hecho se pone bien de manifiesto en los datos de la Tabla 7 y revela que grupos tan diferentes químicamente, como el -COO⁻ y el -O⁻, cuando se unen a iones metálicos como el Ni²⁺ o el Co²⁺ actúan de forma muy semejante en la determinación de las propiedades magnéticas y espectroscópicas (V-UV) de los complejos.

TABLA 7

Transiciones d-d de complejos de Ni²⁺ y Co²⁺

Quelatos de Ni²⁺

Complejo	³ T _{2g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	³ T _{1g} (F) ← ³ A _{2g} (F)	³ T _{1g} (P) ← ³ A _{2g} (F)
Oxinatos (2)	9058 — 11990	16994	—
Carboxilatos	9550 — 11470	16000	—

Quelatos de Co²⁺

Complejo	⁴ T _{2g} (F) ← ⁴ T _{1g} (F)	⁴ A _{2g} (F) ← ⁴ T _{1g} (F)	⁴ T _{1g} (P) ← ⁴ T _{1g} (F)
Oxinatos (2)	9310	20370	—
Carboxilatos	9032	19540	22580

Otra conclusión importante es que el grupo quelante $-\text{COO}^-$, \gg N funciona, cuando se complementa con dos moléculas de agua en complejos de fórmula (MeX_6) , como si la simetría del cromóforo fuera D_{4h} . Ello, teniendo en cuenta los valores de las distancias O(carboxílico)-Ni y \gg N-Ni reseñadas en (10), parece indicar que el eje cuaternario del grupo puntual pasa por las moléculas de agua.

Si se acepta esta interpretación, la separación entre las dos bandas ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ en los complejos de níquel nos mide la Δ_{14} del octaedro. Pues bien, ésta no parece ser mucho mayor en los oxinatos que en los carboxilatos aquí estudiados.

Un hecho interesante es el siguiente: Dentro de la serie de los «oxinatos» de níquel, los dihalogenderivados de las oxinas forman complejos planocuatradados. Curiosamente, tal propiedad coincide con los ligandos que poseen las mayores constantes de disociación ácida (K_a) del grupo 8 hidroxilo. Se podría esperar pues que en los quinolín carboxilatos aquí estudiados, cuyas constantes K_a son, en general, mayores que las de los oxinatos, se produjese un comportamiento análogo ya que, en principio, se podría asociar la tendencia hacia la formación de complejos diamagnéticos con la robustez de los enlaces covalentes O-Ni y, ésta, será tanto mayor cuanto más alta sea la contribución al enlace de las estructuras iónicas resonantes. Sin embargo, todos nuestros datos sobre deshidratación de los complejos formados por los ácidos piridín y quinolín carboxílicos nos llevan a la conclusión de que con estos ligandos no forman complejos planocuatradados. En este contexto, el esquema de Gray (3) cobra todo su valor y pone de manifiesto que no es posible la formación de un ciclo π a través de los grupos carboxilatos mientras que sí que es posible a través de los oxígenos fenólicos.

Agradecimientos

T. ALFARO LOZANO agradece a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación la Beca concedida para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GÓMEZ BELTRÁN, F., ORO, L. A. y PISA, J. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **26**, 413 (1971).
- (2) GÓMEZ BELTRÁN, F., ROY, A., ORO, L. A. y PALACIO, F. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **26**, 565 (1971).
- (3) GRAY, H. B. — *Transition Metal Chemistry*. Ed. R. L. Carlin, **1**, 240 (1965).
- (4) GÓMEZ BELTRÁN, F. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **9**, 9 (1954).
- (5) GÓMEZ BELTRÁN, F. y PUEBLA, P. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **9**, 64 (1954).
- (6) GÓMEZ BELTRÁN, F., ORO, L. A. y PUEYO, L. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **26**, 619 (1971).
- (7) GÓMEZ BELTRÁN, F. y ALVAREZ PÉREZ, S. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **22**, 151 (1967).
- (8) FIGGIS. — *Introduction to Ligand Fields*. Ed. Interscience New Yor (1964).
- (9) BALLHAUSEN, C. J. — Det Kong. Danl. Vidensk. Selsk. Mat. Medd., **29**, 8 (1955).
- (10) LOISELEUR, H. — *Acta Crystallographica*; **B28**, 816 (1972).
- (11) SARTORI, G., FURLANI, C., DAMIANI, A. T. — J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 119 (1958).
- (12) GONZÁLEZ ALVAREZ, D., NAVARRO, M. A., ORO, L. A., GÓMEZ BELTRÁN, F. — Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, **27**, 349 (1972).

PRODUCTOS DE INTERACCION Sn(II) - Sn(IV)

P O R

J. BELTRÁN y J. BORRÁS

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

Abstract

The influence of pH upon the formation of yellow Sn(II)-Sn(IV) adducts during the oxidation by O_2 of $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ aqueous solutions acidified with HCl, is reported.

The participation of the Sn(II)-Sn(IV) hydrolysis products in the adduct formation is showed trough a set of experiences; the time needed for such formation depends of the hydrolysis rate.

Introducción

Las disoluciones ácidas de las sales de Sn(II) sufren procesos de oxidación por el oxígeno del aire (autooxidación). Estos procesos de autooxidación han sido estudiados por diversos autores; se aprecia en la descripción de los resultados, que en determinadas condiciones, la oxidación del ión Sn(II) por el oxígeno del aire, en medio acidificado por ácido clorhídrico es rápida al principio y después disminuye la velocidad quedando al final una disolución incolora de sal de Sn(IV) con cese de la absorción de oxígeno. En cambio en otras condiciones experimentales, cuando ya ha cesado prácticamente la absorción de oxígeno, se observa que la disolución es prácticamente de color amarillo. Algunos autores, como Lachman y Tompkins (1) que estudiaron la oxidación de las disoluciones de Sn(II) por el oxígeno, suponen que este color amarillo indica la oxidación total del Sn(II), pues lo atribuyen a la formación de iones Fe(III) que no podrían producirse en presencia de Sn(II). Cuando la oxidación de éste se termina pueden oxidarse las sales de Fe(II) presentes como impurezas, y aparecer el color amarillo.

Al repetir experiencias análogas a éstas, usando reactivos analíticamente puros y prestando atención a la ausencia de las sales de hierro, se comprobó que la coloración amarilla sólo aparece en determinadas condiciones de acidez para una determinada concentración inicial de Sn(II) y que en este caso, aún cuando cesa la absorción de oxígeno, las disoluciones amarillas contienen Sn(II) que no ha sufrido oxidación. La presencia de Sn(II) cuando cesa la autooxidación se comprobó con la reacción del azul de molibdeno y por valoración yodométrica.

Revisada la Bibliografía, trabajos posteriores (2) y (3) indican que la aparición de coloraciones amarillas es frecuente durante los procesos de oxidación del Sn(II), supone la presencia del ión Sn(IV) y del Sn(II) simultáneamente en la disolución y que la mezcla esté en condiciones que favorezcan procesos de hidrólisis de dichos cationes. Así, aparece coloración amarilla cuando una disolución de sal estannosa se oxida parcialmente por el oxígeno del aire, al mezclar disoluciones de sales de Sn(II) y de Sn(IV) o al redu-

cir parcialmente el Sn(IV) con reductores como el Zn o el Mg. No basta la presencia simultánea de los iones Sn(II) y Sn(IV) sino que, de acuerdo con A. D. Paul y col., la acidez tiene que ser tal que no impida una hidrólisis parcial de las disoluciones de Sn(II) y de Sn(IV), siendo bastante estrecha la zona de acidez que conduce a la formación inmediata de color amarillo, que atribuyen a un producto de interacción o aducto de Sn(II) y Sn(IV), análogo al descrito para el Sb(III)-Sb(V) (2) y en cuya aparición influye también el anión presente en la disolución.

La aparición de este aducto en concentración suficiente para que se aprecie color puede suponer un tiempo variable con las condiciones de concentración y acidez, como hemos podido comprobar experimentalmente y estas condiciones de acidez son mucho más amplias que las descritas por A. D. Paul y sus col. si en lugar de considerar la aparición inmediata de la coloración amarilla pensamos en la aparición de dicha coloración aunque sea necesario esperar para su aparición períodos de tiempos que pueden ser de varios días.

Nuestras primeras observaciones de la aparición del aducto Sn(II) - Sn(IV) tuvieron lugar al repetir las experiencias de Lachman y Tompkins. Interpretamos el cese de absorción de oxígeno como consecuencia de ser este aducto Sn(II) - Sn(IV) resistente a la oxidación por el aire.

Parte experimental

Se preparan las disoluciones de Sn(II) a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ r.a. Merck y su disolución en HCl de concentraciones conocidas. También se han empleado disoluciones que fueron preparadas por tratamiento del Sn metálico r.a. Merck en HCl concentrado r.a. a temperatura de 80-90° C y posterior dilución a las condiciones requeridas mediante agua destilada recién hervida. Estas disoluciones se guardaban en atmósfera inerte.

Las disoluciones de Sn(IV) se prepararon por disolución de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ r.a. UCB en HCl diluido de concentración conocida.

El análisis de las disoluciones de Sn(II) se realizó mediante adición de I_2 en exceso y valoración de éste con disolución de tiosulfato sódico. También se realizaron determinaciones de la concentración de Sn(II) siguiendo el método propuesto por Donaldson y Moser (4).

El análisis de las disoluciones de Sn(IV) se realizó colorimétricamente mediante precipitación con ácido 4 hidroxí-3-nitrofenolarsónico y posterior dilución con tartrato sódico más amoníaco (5). También se realizaron determinaciones mediante el método de Donaldson y Moser.

La acidez en ambas disoluciones se determinó mediante neutralización con disolución de hidróxido sódico.

Para las medidas de pH se utilizó un medidor de pH Radiometer PHM 22 y para las medidas de absorbancia se usó espectrofotómetro Beckman D U.

Los procesos de autooxidación se realizaron siguiendo la técnica de Lachman y Tompkins. Se utilizó un matraz de tres bocas, de 500 ml. de capacidad que se introduce en un termostato manteniéndolo a $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$. Dos de las bocas se utilizaron para dar entrada y salida a una corriente de oxígeno, mientras la tercera daba paso a un agitador de vidrio con anillas, capaz de girar a 1200 rpm mediante un motor eléctrico.

Introducidos en el matraz 120 cc. de una disolución de ácido clorhídrico (de las concentraciones que se indicarán), se satura con corriente de oxígeno que se pasa con agitación, durante 30 minutos.

Una vez saturada de oxígeno la disolución, se introducen 5 cc. de Sn(II) de la disolución patrón (1,67 M). Se pone de nuevo en marcha la agitación (1200 rpm). Cuando ha transcurrido un intervalo de tiempo, se detiene la agitación, y se extraen 10 cc. de la disolución que se observan en el espectrofotómetro y se valoran seguidamente con una disolución de yodo. Una vez realizada cada extracción, se pone de nuevo en marcha la agitación y el proceso se repite hasta que se detiene la oxidación del Sn(II).

Resultados obtenidos

La representación de los resultados obtenidos indicó que se producían dos comportamientos distintos. Trabajando con una disolución de baja acidez (0,272 M) (disolución A) la autooxidación se paralizaba prácticamente a partir de los 40 minutos, habiendo adquirido la disolución coloración amarilla. Trabajando con idéntica concentración de Sn(II) pero con acidez 0,361 M (disolución B) la autooxidación también se paralizaba a los 40 minutos pero la disolución quedaba incolora. Además, la disolución A, a pesar de dejar de absorber oxígeno una vez transcurridos los 40 minutos, todavía presentaba propiedades reductoras mientras que la disolución B no las poseía.

A continuación se resumen en dos gráficas, los resultados del estudio del proceso de autooxidación en función de las condiciones.

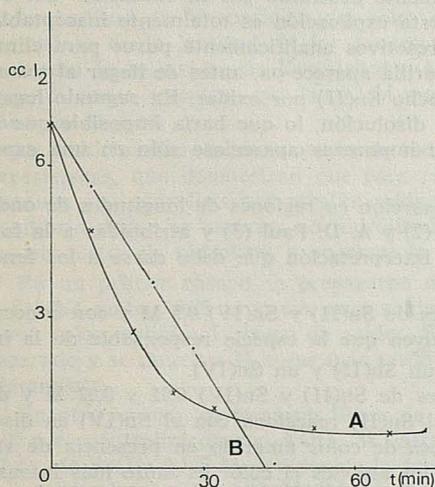


FIG. I. — cc. de I_2 0,099 M necesarios para oxidar 10 cc. de disolución.

x disolución A (Sn (II) 0,067 M HCl 0,27 M)
 • disolución B (Sn (II) 0,067 M HCl 0,361 M)

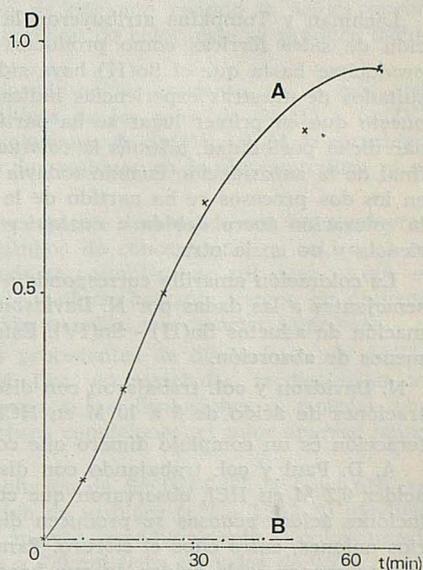


FIG. II. — Variación de la absorbancia de la disolución con el tiempo de agitación.

La gráfica I representa la variación del poder reductor de las disoluciones de Sn(II) durante la autooxidación. Al aumentar el tiempo, se observa que la disolución A (inicialmente 0,067 M en Sn(II) y 0,272 M en HCl) pierde con rapidez su poder reductor, pero al final conserva una parte apreciable del mismo, aproximadamente un 10 %. La disolución B (también inicialmente 0,067 M en Sn(II) pero 0,361 M en HCl) presenta una oxidación más lenta en la fase inicial pero pierde prácticamente por completo su poder reductor. Las ordenadas de la gráfica representan cc. de disolución de I_2 0,099 M necesarios para oxidar 10 ml. de la disolución que se oxida, en el momento indicado por las correspondientes abscisas.

Simultáneamente se midió la absorbancia a 350 nm. de las disoluciones que se valoraban. Los resultados se dan en la gráfica II. Puede observarse que durante la autooxidación de la disolución A, la absorbancia crece rápidamente al principio y tiende a estabilizarse después. La intensificación va acompañada de la aparición de una coloración amarilla. En

cambio, la disolución B no absorbe prácticamente en ningún momento, permaneciendo incolora durante toda la experiencia.

Al final del proceso, unos 40 minutos aproximadamente, la disolución A tenía propiedades reductoras (10 ml. de la disolución necesitan aproximadamente 1 cc. de I_2 0,099 M) mientras que la disolución B no las presentaba (una gota de I_2 es suficiente para los 10 cc. de la disolución).

Discusión de los resultados

De la comparación de las dos gráficas se deduce, que en los casos en que la disolución autooxidada adquiere coloración amarilla el proceso de autooxidación acaba por quedar prácticamente paralizado y a pesar de ello, todavía continúa habiendo Sn(II) en la disolución.

Lachman y Tompkins atribuyeron la formación de la coloración amarilla a la aparición de sales férricas como productos de oxidación de sales ferrosas que no pueden producirse hasta que el Sn(II) haya sido totalmente destruido por la oxidación. Los resultados de nuestras experiencias indican que esta explicación es totalmente inaceptable, puesto que en primer lugar se ha partido de reactivos analíticamente puros para eliminar dicha posibilidad, además la coloración amarilla aparece ya, antes de llegar al tramo final de la autooxidación cuando todavía hay mucho Sn(II) por oxidar. En segundo lugar, en los dos procesos se ha partido de la misma disolución, lo que haría imposible que si la coloración fuera debida a cualquier tipo de impurezas apareciese sólo en una experiencia y no en la otra.

La coloración amarilla corresponde a una absorción en regiones de longitudes de onda semejantes a las dadas por N. Davidson y col. (2) y A. D. Paul (3) y atribuidas a la formación de aductos Sn(II) - Sn(IV). Esta es la interpretación que debe darse a los fenómenos de absorción.

N. Davidson y col. trabajaron con disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) 0,5 M y con concentraciones de ácido de 3 a 10 M en HCl. Concluyen que la especie responsable de la interacción es un complejo dímero que contiene un Sn(II) y un Sn(IV).

A. D. Paul y col. trabajando con disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) 0,01 y 0,02 M y de acidez 0,2 M en HCl, observaron que cuando el Sn(II) reacciona con el Sn(IV) en disoluciones ácidas acuosas se producen disoluciones de color amarillo en presencia de varios aniones, entre ellos el cloruro. Para todos los aniones el color es tanto más intenso cuanto menor es la acidez, lo que hace posible que el color sea debido a la formación de polímeros entre productos de hidrólisis en los que el Sn(II) y el Sn(IV) se encuentran unidos por puentes oxo e hidroxilo. Señalan que la aparición de color requiere con frecuencia varias horas a la temperatura ambiente, pero tiene lugar rápidamente a temperaturas elevadas. Las disoluciones amarillas son estables durante aproximadamente un día y después se descomponen dando SnO_2 .

Las observaciones que hemos descrito están de acuerdo en líneas generales con la interpretación de A. D. Paul y col. La diferencia entre la experiencia A y la B sería debida a la mayor acidez de la disolución B, que impediría la aparición de productos de hidrólisis en proporción suficiente.

Sin embargo en otros aspectos, nuestras observaciones difieren en algunas de las conclusiones. Por ejemplo, A. D. Paul y col. establecen que para disoluciones 0,01 ó 0,02 M de Sn total no se observa aparición de color amarillo si la acidez es 0,4 M y a 0,3 M los resultados no son reproducibles.

En la tabla siguiente, se resumen los resultados de experiencias realizadas utilizando disoluciones de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ en ácido clorhídrico de distintas concentraciones, de modo que todas fuesen 0,1 M en Sn(II) y 0,1 M en Sn(IV) simultáneamente.

HCl (M)

- 0,60 No presenta coloración inicialmente. Se aprecia color amarillo transcurridas 60 horas.
- 0,48 No presenta coloración inicialmente. Se colorea al cabo de 48 horas. Persiste durante 800 horas y sufre después hidrólisis. El precipitado separado fue centrifugado y lavado, y da reacciones analíticas que demuestran que contiene Sn(II), es decir, no se trata simplemente de SnO₂.
- 0,36 Se colorea a los 30 minutos y el color se mantiene durante tres meses sin que se produzca ningún precipitado.
- 0,24 El color aparece en menos de 15 minutos, se intensifica y perdura más de tres meses.
- 0,12 Se observa un comportamiento análogo al de acidez 0,24 M.

Estos ensayos permiten llegar a la conclusión de que aún cuando la acidez puede hacer que aumente el tiempo necesario para la aparición de color, éste se produce incluso en disoluciones 0,60 M en HCl.

La lentitud de la aparición del color en medios de acidez creciente, no es más que un reflejo de la lentitud de los procesos hidrolíticos de las sales de Sn(II) y Sn(IV) en medio ácido. Así, según Kowalewsky (6) las disoluciones de Sn(IV) 0,02 M se enturbian a las 24 horas, mientras que las 0,2 M pueden no dar residuos en la ultracentrífuga ni al cabo de 80 días.

La participación de los procesos de hidrólisis es evidente de acuerdo con las siguientes experiencias, que demuestran que para ciertos campos de concentración y acidez, si se produce una hidrólisis por alcalinización y después se restablece un pH para el que el equilibrio deba dar especies no hidrolizadas, puede tardarse bastante tiempo en destruir los productos de hidrólisis, y aparecer la coloración amarilla con carácter inmediato.

En un primer ensayo se prepararon muestras procedentes de disoluciones de Sn(II) y Sn(IV) ambas 0,25 M y con una acidez 1,25 M. Una vez mezcladas, la disolución no tomó color, debido al exceso de acidez. Sin embargo, si las disoluciones se guardan por separado y se mezclan 24 horas más tarde en idénticas condiciones, el color aparece inmediatamente.

En otro ensayo, se tomaron 10 cc. de una disolución de Sn(IV) 0,125 M cuyo pH era 1,06 y se neutralizaron con KOH 2M hasta aparición de turbidez (pH = 1,26). Al añadirle 10 cc. de Sn(II) 0,125 M desaparece la turbidez y aparece inmediatamente el color amarillo, quedando el pH a 1,09. Medida la absorbancia a 370 nm tenía un valor de 0,575, inmediatamente después de preparado. Por otra parte, se tomaron 10 cc. de la disolución de Sn(II) cuyo pH era 1,12, se les añadió KOH hasta turbidez (pH = 1,85) y se añadió 10 cc. de Sn(IV) quedando el pH a 1,05, la turbidez se eliminó y la disolución presentaba coloración amarilla. Se añadieron unas gotas de KOH 2M con el fin de alcanzar el pH 1,09 y entonces se midió la absorbancia y se obtuvo un valor de 0,585 a 370 nm.

Estos resultados indican claramente que los procesos de hidrólisis tienen una marcada influencia en el tiempo necesario para la formación del aducto. Aunque aparentemente es indiferente que se hidrolice el Sn(II) o el Sn(IV) hay que hacer notar que si el Sn(II) está hidrolizado, al mezclarlo con el Sn(IV) éste se hidrolizará inmediatamente, mientras que la situación inversa no siempre se cumple. Por otra parte, la nueva acidificación no conduce a un restablecimiento inmediato de las especies iniciales, el sistema «conserva» las especies producidas durante algún tiempo y por ello las disoluciones adquieren capacidad para formar el aducto por un proceso previo de alcalinización aunque se restablezca un pH para el que no lo forman directamente.

Agradecimientos

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) LACHMAN y TOMPKINS. — Trans. Far. Soc. 130 (1944).
- (2) BROWNE, CRAIG y DAVIDSON. — J. Am. Chem. Soc. 73, 194 (1951).
- (3) A. D. PAUL, ROBBINS y OVERFIELD. — Proc. West. Virg. Acad. Sci. 38, 237 (1966).
- (4) DONALDSON y MOSER. — Analyst 84, 10 (1959).
- (5) *Determination de Sn(IV) con ácido 4-hidroxi 3-nitrofenilarsónico*. Publicación de E. Merck.
- (6) KOWALEVSKI. — Z. Anorg. Allgm. Chem. 23, 1 (1900).