

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

SERIE 2<sup>a</sup>

TOMO XXIV



1969



## INDICE DE MATERIAS

ILMO. SR. D. ANTONIO PLANS SANZ DE BREMOND. — <i>Espacio de Hilbert</i> ... ..	5
ILMO. SR. D. BALTASAR RODRÍGUEZ-SALINAS PALERO. — <i>Discurso de contestación</i> ... ..	27
E. BERNABEU y M. QUINTANILLA. — <i>Influencia de bajos campos magnéticos en lámparas de cesio sin electrodos</i> ... ..	37
E. BERNABEU y M. A. REBOLLEDO. — <i>Cruzamientos de niveles en estado fundamental</i> ... ..	45
PASCUAL LAHUERTA CASAUS. — <i>La electrodialisis en el análisis de polisacáridos con modificación carboxílica. Identificación mediante espectrofotometría de infrarrojo. Utilidad de ambas técnicas en el examen de modificaciones no carboxílicas.</i> ... ..	53
D. CRACIUNESCU and D. OANCEA. — <i>Molecular structure of the copper complexes II. Infrared spectroscopic evidence of Cu<sup>2+</sup> ion interaction with aniline derivatives</i> ... ..	101
V. RIERA y R. USÓN. — <i>Reacciones de sales anhidras de talio (I) de aniones oxidantes con cloruro de acetilo</i> ... ..	109
V. RIERA y R. USÓN. — <i>Contribución al conocimiento del TiSCl<sub>2</sub>.</i> ... ..	115
P. ROYO y R. USÓN. — <i>Preparación y propiedades del tris-penta-fluorofenil bismuto (III)</i> ... ..	119
C. GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Los segundos coeficientes del virial de gases y el potencial intermolecular</i> ... ..	123
G. CHÓLIZ CALERO, M. MÍNGUEZ VALLE y C. GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Estudio termodinámico del sistema 2-cloro, 2-metilpropano, 2-bromo, 2-metilpropano</i> ... ..	137
RAFAEL CID PALACIOS y JOSÉ F. LAHULLA FORNIÉS. — <i>Perturbaciones de corto período en el movimiento de un satélite artificial, en función de las variables de Hill</i> ... ..	159
MARÍA DEL PILAR LAGUÍA MINGUILLÓN. — <i>Aplicación de la fluorescencia en la quimiotaxonomía</i> ... ..	167



## ESPACIO DE HILBERT

POR EL

ILMO. SR. D. ANTONIO PLANS SANZ DE BREMOND

*Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,*

*Señores Académicos,*

*Señoras y señores:*

Es para mí un grato deber manifestar mi profundo agradecimiento, al iniciar mi discurso de ingreso en esta Academia de Ciencias, por el honor que se me hace al elegirme para formar parte de tan digna Corporación, honor que tan lejos estoy de merecer. A poco de llegar a esta ciudad de Zaragoza, a la que tan vinculado me siento, fui objeto de esta distinción, y desde entonces he tenido siempre el deseo de tomar parte en sus tareas, lo que el largo tiempo transcurrido está muy lejos de significar. Como indica el Reglamento interior de esta Academia de Ciencias, será su principal objeto «el cultivo, adelantamiento y propagación de las Ciencias y sus aplicaciones», a lo que desde ahora me propongo prestar mi colaboración personal más entusiasta, correspondiendo así al hecho de contarme entre sus miembros. A esto me obliga más y estimula la memoria de mi padre (e. p. d.), que comenzó su vida docente universitaria en esta Facultad de Ciencias (en 1909, por oposición, ganó la Cátedra de Mecánica Racional), y que figuró entre los miembros fundadores de la Academia. Ingresó en ella con fecha 27 de marzo de 1916, ocupando el cargo de secretario, en su Sección de Físico-Químicas (14 de mayo de 1916). Causó baja, como Académico numerario, por traslado a Madrid (por nueva oposición, obtuvo la Cátedra de Mecánica Celeste de la Universidad de Madrid) el 4 de noviembre de 1918, pasando entonces a ser Académico correspondiente hasta su fallecimiento, 11 de marzo de 1934. Ustedes sabrán perdonarme esta brevísima referencia a quien tanto debo (no obstante haberlo perdido a los doce años) en laboriosidad y servicio a los demás, de lo que siempre dio ejemplo, y en todos los órdenes, y que ha sido para mí un constante estímulo, recogido a través del vivo e imborrable recuerdo que guardan de él cuantos le conocieron. No es de extrañar, después de todo lo que acabo de decir para reflejar de algún modo los sentimientos que me embargan, la satisfacción



que me produjo el iniciar aquí, en mi querida Facultad de Ciencias de Zaragoza, mi vida de Catedrático. Llevo ya doce años, y aunque nacido en Madrid, me he hecho completamente al modo de ser aragonés, noble y recio, que parece reflejarse en esos altos valles pirenaicos, cuya belleza he admirado en tantas ocasiones.

Junto con mi padre, fue también distinguido miembro de la Academia desde su fundación don Adoración Ruiz Tapiador, cuyo puesto en ella paso a ocupar, cabiéndome el grato deber de hacer memoria de él en mi discurso. Antes de comenzar su merecido elogio, no quiero pasar por alto la entrañable amistad que le unía a mi padre, amistad que comenzó al conocerse ambos en Zaragoza y que continuó, cada vez más profunda, en Madrid.

Don Adoración Ruiz Tapiador [25] nació en Sonseca (Toledo), el 11 de enero de 1871. Cursó con gran aprovechamiento el Bachillerato, y se licenció y doctoró, en Ciencias físico-matemáticas, en la Universidad Central. Obtuvo también la licenciatura en Farmacia. En 1902, tras brillante oposición, ganó con el número uno la Cátedra de Matemáticas del Instituto de Segunda Enseñanza de Santiago de Compostela, pasando de allí a Guadalajara, Toledo, Zaragoza y a los Institutos «Calderón de la Barca» y «San Isidro» de Madrid. Puede decirse que pasó la mayor parte de su vida profesional (1907 a 1935) en Zaragoza, en cuya Facultad de Ciencias fue durante muchos años, por oposición, Profesor auxiliar en la Sección de Exactas. Como más arriba dije, fue miembro fundador de esta Academia, y debo añadir que en ella fue tesorero durante largo tiempo, desempeñando dicho cargo con especial acierto.

Don Adoración era un excelente profesor, como recuerdan todos aquellos que asistieron a sus clases; entre ellos debo recordar a nuestro querido amigo y colega Juan Martín Sauras (e.p.d.). Sabía hacer las Matemáticas accesibles a la mentalidad de sus alumnos, que podían seguir sus explicaciones y entender los distintos conceptos sin gran esfuerzo. Podía dar la impresión de hombre serio y distraído, pero ninguna de las dos cosas le eran aplicables. Aunque en clase apareciera externamente bajo ese aspecto de seriedad, ésta era tan sólo la de un profesor de más de un centenar de alumnos, de quienes se ha de hacer respetar, pero que ocultaba un carácter cordial y afectuoso. Y en mil ocasiones quedaba bien patente hasta qué punto se daba cuenta del comportamiento y atención de cada uno de sus discípulos, no obstante el número de ellos.

Escribió obras de texto, de Matemáticas de Bachillerato, tarea que comenzó con su vida docente. Al poner a contribución su experiencia como Catedrático, sus libros vieron sucesivas ediciones, hasta alcanzar algunos de ellos la edición dieciséis. La extraordinaria acogida que tuvieron fue buena prueba de su claridad de exposición y valor didáctico; muchos de ellos fueron declarados de mérito por altas Corporaciones culturales, y así



vemos que el Ministerio de Instrucción pública les hacía poner «declarado de mérito para los ascensos en su carrera». — J. Barinaga, en la revista *Euclides*, escribió: «Con los libros de Tapiador se alcanza un grado elevado en lo que pudiéramos llamar «interpretación española de la exposición de la Matemática en la enseñanza media» durante un largo período, eliminando las tendencias exóticas, que tardías y desnaturalizadas, habían influido tan considerablemente en nuestra literatura científica del siglo xx». — No quiero terminar este brevísimo perfil de don Adoración Ruiz Tapiador en su importante aportación a la enseñanza de la Matemática en España, sin aportar mi propia experiencia: en 1934 estudié un libro de Tapiador, en el que resaltaba la claridad de exposición a que antes aludía, y cuyo recuerdo está unido a mi primera matrícula de honor en Matemáticas.

Don Adoración Ruiz Tapiador fue distinguido con la Encomienda de Alfonso XIII y nombrado Delegado regio de Primera Enseñanza en este Distrito Universitario. El Excmo. Ayuntamiento de Zaragoza, en el que fue Teniente alcalde, le otorgó la Medalla de Oro de la ciudad.

Su traslado de Zaragoza a Madrid tuvo por razón principal el comienzo de los estudios superiores de su hijo José María (a quien me une un profundo afecto), cuya separación, con el paso de los años, no hubiera podido soportar. Ciertamente es que el pasar a Madrid le suponía un ascenso profesional y una mayor base de trabajo, pero esto no hubiera sido motivo suficiente para abandonar Zaragoza, a la que tanto quería.

Don Adoración Ruiz Tapiador falleció en Madrid, rodeado del cariño de todos los suyos, el día 20 de diciembre de 1943.

Paso a desarrollar el tema de «Espacio de Hilbert», en cuyo marco se encuadran la mayor parte de los trabajos que he realizado hasta la fecha. Tras un resumen histórico de dichas cuestiones, expondré algunos de los resultados más importantes de los mismos, que se refieren al conjunto de los rayos del espacio de Hilbert separable real.

## ESPACIO DE HILBERT

### *Precedentes históricos*

La teoría de los espacios de Hilbert, y la mucho más general de los espacios vectoriales topológicos, encuentra sus precedentes en distintos problemas del Análisis funcional, entre los que destaca la resolución de la ecuación de las cuerdas vibrantes. En relación con esta cuestión, aparecen dos ideas fundamentales, que a continuación exponemos, y que se deben, según parece, a D. BERNOULLI. La primera consiste en considerar la vibración de la cuerda como «caso límite» de la vibración de un sistema de  $n$  puntos materiales, cuando  $n \rightarrow \infty$ . Se sabe que, para  $n$  finito, este proble-



ma iba a proporcionar el primer ejemplo de valores propios de una transformación lineal.

La otra idea de Bernoulli es el *principio de superposición*, según el cual una oscilación cualquiera de la cuerda puede considerarse como resultado de la superposición de *oscilaciones propias*. Traducido al lenguaje matemático, esto significa que la solución general de la ecuación de las cuerdas vibrantes deberá admitir un desarrollo en serie  $\sum_n c_n \varphi_n(x, t)$ , en donde  $\varphi_n(x, t)$  representan precisamente las oscilaciones propias. Como es sabido, el principio en cuestión provocó una larga discusión en torno a la posibilidad de desarrollar una función *arbitraria* en serie trigonométrica, discusión que quedó zanjada con los trabajos de FOURIER y DIRICHLET en el primer tercio del siglo XIX. Pero antes de llegar a ellos, se habían encontrado ya otros ejemplos de desarrollos en serie de funciones *ortogonales* (esta denominación no existía antes de los trabajos de Hilbert), como por ejemplo las funciones esféricas y los polinomios de Legendre. Hacia 1830, STURM [41] y LIOUVILLE [22] sistematizaron los diversos resultados en una teoría general de oscilaciones, para funciones de una variable. Considera la ecuación diferencial

$$-\frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{dy}{dx} \right) + \lambda \rho(x) y = 0, \quad (p(x) > 0, \quad \rho(x) > 0) \quad (1)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} y'(a) - h_1 y(a) &= 0 \\ y'(b) + h_2 y(b) &= 0, \end{aligned} \quad (h_1 \geq 0, h_2 \geq 0, a < b) \quad (2)$$

y demuestran los resultados siguientes:

1) Sólo existe solución distinta de cero cuando  $\lambda$  es uno de los términos de una sucesión  $(\lambda_n)$ ,  $\lambda_n > 0$ ,  $\lambda_n \rightarrow \infty$ .

2) Para cada  $\lambda_n$ , las soluciones son múltiplos de una misma función  $v_n$ , que se puede considerar *normalizada*:  $\int_a^b \rho v_n^2 dx = 1$ , verificándose

$$\int_a^b \rho v_m v_n dx = 0 \quad (m \neq n). \quad (3)$$

3) Toda función  $f$ , derivable dos veces en el intervalo  $[a, b]$ , satisfaciendo las condiciones de contorno (2), es desarrollable en serie uniformemente convergente,  $f(x) = \sum_n c_n v_n(x)$ , donde  $c_n = \int_a^b \rho f v_n dx$ .

4) Se verifica la igualdad  $\int_a^b \rho f^2 dx = \sum_n c_n^2$  (ya demostrada formalmente en 1799 por PARSEVAL, para las funciones trigonométricas).



Medio siglo más tarde GRAM [13] completa estas propiedades y pone de manifiesto la relación entre los desarrollos en serie de funciones ortogonales y el problema de la «mejor aproximación cuadrática»: dadas las funciones  $(\psi_i)_{1 \leq i \leq n}$ , ésta consiste en encontrar, para una función  $f$ , la combinación lineal  $\sum_i a_i \psi_i$  tal que la integral  $\int_a^b \rho (f - \sum_i a_i \psi_i)^2 dx$  alcance un mínimo. Gram resuelve este problema de un modo original, aplicando a las  $\psi_i$  el proceso de «ortonormalización» (conocido con el nombre de SCHMIDT). Al pasar al caso de un sistema ortonormal infinito  $(\varphi_n)$ , se plantea la cuestión de saber cuándo tiende a cero la «mejor aproximación cuadrática»  $\mu_n$  de una función  $f$  por medio de combinaciones lineales de las  $n$  primeras funciones de la sucesión, cuando  $n$  tiende a infinito. Así se llega al concepto de *sistema ortonormal completo*, y a reconocer que dicho carácter completo equivale a la no existencia de funciones  $\neq 0$  ortogonales a todas las  $\varphi_n$ .

### Las ecuaciones integrales lineales

Comienza la teoría de las *ecuaciones integrales lineales*, que contribuyó en gran medida a impulsar las ideas básicas del espacio de Hilbert. Estas ecuaciones funcionales adquirieron importancia al reducir BEER y C. NEUMANN la solución del «problema de Dirichlet» para un dominio suficientemente regular  $G$ , a la resolución de una «ecuación integral de segunda especie»

$$u(x) + \int_a^b K(x, y) u(y) dy = f(x), \quad (4)$$

en la función incógnita  $u$ . — H. POINCARÉ, en 1896 [31], 2, concibe la idea de introducir un parámetro variable  $\lambda$  delante de la integral de la precedente ecuación, y afirma que, como en la ecuación de las membranas vibrantes, la solución es entonces función meromorfa de  $\lambda$ . Pero no llega a probar este resultado, que no fue establecido hasta cuatro años después por I. FREDHOLM [10], en el caso de un «núcleo»  $K$  continuo y un intervalo  $[a, b]$  finito.

Fredholm se deja guiar por la analogía de (4) con el sistema lineal

$$\sum_{q=1}^n \left( \delta_{pq} + \frac{1}{n} a_{pq} \right) x_q = b_p, \quad (1 \leq p \leq n) \quad (5)$$

para llegar así a la solución de (4) como cociente de dos expresiones, construidas tomando como modelo los determinantes que aparecen en las fórmulas de Cramer. — No era nueva esta idea: desde comienzos del siglo XIX el *método de los coeficientes indeterminados* (consistente en obtener una función desconocida, supuesta desarrollable en serie  $\sum c_n \varphi_n$  donde las  $\varphi_n$  son funciones conocidas, mediante el cálculo de los coeficientes  $c_n$ ) había conducido a los sistemas de ecuaciones lineales con infinitas incógnitas, de cuyo desarrollo histórico damos una idea a continuación.



*Sistemas de ecuaciones lineales con infinitas incógnitas*

Tales sistemas son de la forma :

$$\sum_{j=1}^{\infty} a_{ij}x_j = b_i \quad (i = 1, 2, \dots). \quad (6)$$

Fourier, que se enfrenta con un tal sistema, lo considera todavía como matemático del siglo XVIII y aplica un paso al límite de las fórmulas de Cramer. Más tarde se atacará todavía el problema mediante la teoría de los determinantes : a partir de 1886, Poincaré y después H. VON KOCH [19] edificarán una teoría de *determinantes infinitos*, que permite resolver ciertos tipos de sistemas (6) al modo clásico. Si bien los resultados conseguidos no eran directamente aplicables al problema visto por Fredholm, al menos es cierto que la teoría de von Koch sirvió a aquél de modelo para construir sus *determinantes*.

El posterior desarrollo de la teoría de ecuaciones lineales con infinitas incógnitas se debe a E. SCHMIDT, F. RIESZ, E. HELLINGER, O. TOEPLITZ, J. SCHAUDER, G. KÖTHE, W. SCHMEIDLER, H. G. TILLMANN y otros. Para el interesado en estas cuestiones, es muy recomendable el excelente trabajo enciclopédico titulado «Die Integralgleichungen und Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten» (Leipzig, 1927), de dos discípulos de Hilbert, Hellinger y Toeplitz.

Antes de exponer sucintamente la fundamental aportación de Hilbert, creador de la teoría del espacio que lleva su nombre, objeto de esta lección, parece obligado dar algunos datos biográficos.

*David Hilbert*

DAVID HILBERT nació el 23 de enero de 1862 en Königsberg (Prusia oriental). En otoño de 1880, obtuvo el título de bachiller en el «Wilhelms-Gymnasium», ingresando a continuación en la Universidad. Salvo un semestre, que siguió en Heidelberg con L. FUCHS, los estudios de Hilbert transcurrieron por entero en Königsberg. Pronto hizo una profunda amistad con MINKOWSKI, famoso por sus investigaciones en Teoría de Números ; tanto Minkowski como HURWITZ (1884) ejercieron una notable influencia en Hilbert.

El 11 de diciembre de 1884 hizo el doctorado. Como tema de tesis doctoral, le propuso LINDEMANN el estudio de las condiciones de invariancia de las formas transformables proyectivamente en una función esférica de orden  $n$ .

En un viaje de estudios que realizó en el invierno de 1885, tuvo contacto en Leipzig con F. KLEIN, con quien mantuvo desde entonces estrecha relación científica.

En junio de 1886, a los dos años de doctorarse, fue recibido en el cuer-



po docente de la Universidad de Königsberg, siendo profesor adjunto (Privatdozent) en dicha Universidad hasta 1892. Fue siguiendo una marcha ascendente en la docencia, hasta que en Pascua de 1895 pasa a ser Profesor ordinario de Matemáticas en la Universidad de Göttingen (que podía considerarse entonces como capital de la Matemática alemana), a consecuencia del traslado a Estrasburgo del titular, H. WEBER, su antiguo maestro.

Muchas y diversas corporaciones científicas contaron a Hilbert entre sus miembros, y los numerosos premios con que fue galardonado son buena prueba de su valía científica. Es autor de gran número de monografías y trabajos sobre diversos temas, no sólo del dominio de la Matemática sino también del campo de la Física, en particular, de la Mecánica Cuántica [16], 2, aunque sólo vamos a destacar los resultados que se refieren al tema de la presente lección. Sus *Grundlagen der Geometrie* (1899) vieron la quinta edición en Leipzig, en 1922, y han sido traducidos a varios idiomas, al español entre ellos.

David Hilbert falleció en Göttingen en 1943.

### *Espacio de Hilbert de sucesiones. Operadores acotados*

Fueron las investigaciones sobre ecuaciones integrales lo que condujo a Hilbert al concepto de *espacio de Hilbert de sucesiones*,  $H$ , del que a continuación damos una brevísima idea. Los elementos de  $H$  son los *vectores*  $\mathbf{a}$ , de infinitas coordenadas  $(a_1, a_2, \dots)$  y con norma finita  $\|\mathbf{a}\| = (\sum_{k=1}^{\infty} a_k^2)^{1/2}$ . Se define entonces el producto escalar  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  de dos vectores  $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in H$  por la serie  $(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k b_k$ . La Geometría del espacio así construido presenta muchas analogías con la de un espacio vectorial unitario de dimensión finita, aunque desde luego, al pasar a infinitas dimensiones, aparecen nuevas propiedades. Por ejemplo, además de existir en  $H$  la *topología fuerte* dada por la norma ( $\mathbf{a}_n \rightarrow \mathbf{a}$  significa  $\|\mathbf{a} - \mathbf{a}_n\| \rightarrow 0$ ), existe la *topología débil*, dada por la convergencia del producto escalar ( $\mathbf{a}_n \rightarrow \mathbf{a}$  significa  $(\mathbf{a}_n, \mathbf{x}) \rightarrow (\mathbf{a}, \mathbf{x})$ ,  $\forall \mathbf{x} \in H$ ).

Definimos a continuación el *operador lineal acotado*  $T$  como aquel operador lineal que verifica la condición de acotación:

$$\begin{aligned} \sup \|T \mathbf{x}\| &< \infty, \\ \mathbf{x} \in D, \|\mathbf{x}\| &\leq 1, \end{aligned}$$

donde  $D$  es el *dominio de definición* de  $T$ . —  $D$  es un subespacio lineal, que siempre se puede considerar cerrado, distinto o no de  $H$ . Es inmediato comprobar que la continuidad y la acotación son hechos equivalentes.



*Aportación de Hilbert y de Schmidt*

Hilbert publicó las investigaciones antes aludidas en seis extensos trabajos, que aparecieron en «Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen», a lo largo del período 1904-1910. Estrictamente hablando, la idea de espacio  $l^2 = H$  y la teoría espectral de formas cuadráticas acotadas aparecieron en los «Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen», 5.<sup>a</sup> y 6.<sup>a</sup> comunicación (1906). — En la 4.<sup>a</sup>, Hilbert estudia ecuaciones integrales de núcleo simétrico. En los primeros capítulos, desarrolla una teoría completa de esas ecuaciones, al modo clásico, desde el punto de vista de las formas cuadráticas con infinitas variables :

$$K(\mathbf{x}) = \sum k_{pq} x_p x_q, \quad k_{pq} = k_{qp}, \\ p, q = 1, 2, \dots$$

Es de notar que Hilbert aún no habla de operadores simétricos o hermíticos, sólo trabaja con matrices y formas cuadráticas.

En el capítulo XI (seguimos la división en capítulos del libro), Hilbert introduce los conceptos de forma acotada y de forma compacta, así como el de resolvente. Desarrolla en rápidas etapas la teoría espectral de formas acotadas, dando perfectamente la representación de la *resolvente* mediante el uso de la integral de STIELTJES. De modo incidental descubre la existencia del *espectro continuo*. Sorprende el modo ingenioso con que separa la parte que resulta a partir del *espectro de puntos* y la generada por el espectro continuo. Precisamente el término *espectro* anticipa los hechos que vendrán alrededor de veinte años después ; BORN y HEISENBERG descubrieron en 1926 que la energía de un átomo puede ser expresada por una forma cuadrática, cuyo espectro corresponde al observable mediante un espectroscopio. Es uno de los pocos casos en que la Matemática ha precedido a la Física. Y no es un hecho fortuito que la mecánica de matrices se iniciase en Göttingen.

Tras descubrir que toda forma cuadrática acotada, de infinitas variables, puede ser reducida unívocamente, por una transformación ortogonal, a la forma

$$K = k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \dots + \int_{(s)} \frac{d\sigma(\mu, \xi)}{\mu},$$

Hilbert introduce las formas compactas, mostrando que pueden ser reducidas a  $K(\mathbf{x}) = k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + \dots$ , siendo  $k_1, k_2, \dots$  los inversos de los valores propios de la forma  $K$ .

Prevé Hilbert la significación de la noción de compacidad, e investiga las condiciones que caracterizan la continuidad completa de las formas cuadráticas. Emplea matrices *completamente continuas*. Precisamente fue Hilbert el primero en ocuparse de una importante clase de operadores, los ope-



radores *completamente continuos*: un operador lineal  $A$ , definido en todo  $H$  ( $D = H$ ), se llama completamente continuo si transforma todo conjunto acotado en un conjunto relativamente compacto (en el sentido de la convergencia fuerte). Estos operadores han recibido considerable atención en los últimos sesenta años. Su estudio se limitó ordinariamente a tipos especiales o a la investigación de propiedades comunes a todos ellos (por ejemplo, todo operador completamente continuo admite un subespacio propio invariante).

Reduce Hilbert la ecuación integral con núcleo no simétrico a un sistema de infinitas ecuaciones (tomando productos escalares) y obtiene así los tres teoremas de Fredholm.

Más tarde ejercieron gran influencia en el desarrollo de la teoría de ecuaciones integrales los trabajos de Erhard Schmidt, entre los que destaca «Auflösung allgemeiner linearer Integralgleichungen» y su conferencia de 1905, «Entwicklung willkürlicher Funktionen nach Systemen vorgeschriebener» (Math. Ann. 63, 1907). En los trabajos de Schmidt destaca la sencillez de los métodos empleados —la ortogonalización que lleva su nombre, la desigualdad de BESSEL. Precisamente debido a esa sencillez, los métodos que aplica Schmidt a modelos concretos de la teoría pueden aplicarse sin cambio alguno al caso general abstracto.

### *Espacio de Hilbert funcional*

Influidos por las investigaciones de Hilbert, Riesz y E. FISCHER probaron el carácter completo de  $L^2$  (validez del criterio de Cauchy para la convergencia en media, resultado que precisamente se conoce con el nombre de teorema de Riesz-Fischer), y su isomorfismo con  $l^2$ . Detengámonos en lo segundo.

Como muestran sus resultados, ya clásicos, el espacio  $L^2(a, b)$  de las funciones LEBESGUE—medibles  $f(x)$  en el intervalo  $(a, b)$ , con norma finita  $\|f\| = \left( \int_a^b |f(x)|^2 dx \right)^{1/2}$ , es de la misma estructura que  $l^2$  si se conviene en no considerar como distintas, funciones que sólo difieren en un conjunto de medida nula. Es decir, se pueden hacer corresponder biyectivamente los elementos de  $l^2$  y  $L^2$  de modo que de  $\mathbf{a}_1 \leftrightarrow f_1$  y  $\mathbf{a}_2 \leftrightarrow f_2$ , se siga  $c_1 \mathbf{a}_1 + c_2 \mathbf{a}_2 \leftrightarrow c_1 f_1 + c_2 f_2$ , y  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = \int_a^b f_1(x) f_2(x) dx$ , cualesquiera que sean los coeficientes  $c_1, c_2$ . Desde el punto de vista estructural, son ambos espacios completamente equivalentes y se pueden considerar como realizaciones del mismo espacio de Hilbert abstracto, de dimensión infinita numerable. Precisamente, se define el espacio de Hilbert abstracto  $\mathcal{H}$ , axiomáticamente, como a continuación se indica.



*Espacio de Hilbert abstracto*

*Definición.* — Espacio de Hilbert abstracto  $\mathcal{H}$  es un conjunto de elementos abstractos  $f, g, h, \dots$  que verifican las siguientes propiedades :

A)  $\mathcal{H}$  es un espacio lineal. Es decir, están definidas entre sus elementos las operaciones de suma y producto por números reales o complejos (respectivamente, espacio de Hilbert real o complejo), y estas operaciones siguen las reglas usuales del álgebra de vectores. En particular, existe un elemento  $0$  que es igual a  $0 \cdot f$  para  $\forall f \in \mathcal{H}$ .

B)  $\mathcal{H}$  es un espacio métrico, con una métrica dada por un producto escalar. Esto significa que a todo par de elementos  $f, g \in \mathcal{H}$  está asociado un número (real o complejo), llamado su *producto escalar* y designado por  $(f, g)$ , satisfaciendo las reglas siguientes :

$$(af, g) = a(f, g), \quad (f+g, h) = (f, h) + (g, h),$$

$$(f, g) = \overline{(g, f)}, \quad (f, f) > 0 \text{ para } f \neq 0, \quad (f, f) = 0 \text{ para } f = 0.$$

Entonces la *norma* de  $f$  se define por

$$\|f\| = (f, f)^{1/2},$$

y la *distancia* entre  $f$  y  $g$  por

$$\|f - g\|.$$

C)  $\mathcal{H}$  es un espacio completo : si una sucesión de elementos  $\{f_n\}$  de  $\mathcal{H}$  satisface la condición  $\|f_n - f_m\| \rightarrow 0$ , para  $n, m \rightarrow \infty$ , existe un elemento  $f^* \in \mathcal{H} \ni \|f_n - f^*\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$ .

La *dimensión* del espacio  $\mathcal{H}$  se define como el *número cardinal mínimo* de un subconjunto completo de  $\mathcal{H}$ , entendiéndose por tal un conjunto de elementos de  $\mathcal{H}$  cuyas combinaciones lineales finitas son densas en  $\mathcal{H}$ . Si  $\mathcal{H}$  es *separable*, su dimensión será finita o bien numerablemente infinita. Si es finita e igual a  $n$ , es un *espacio unitario de  $n$  dimensiones*. Si es infinita numerable,  $\mathcal{H}$  se llama entonces *espacio de Hilbert propiamente dicho*. En dicho espacio existe siempre una sucesión ortonormal completa ; basta aplicar el proceso de ortogonalización de Schmidt a un subconjunto numerable completo cualquiera de  $\mathcal{H}$ . — La investigación de los espacios de Hilbert de dimensión no numerable ofrece gran interés, entre otras cosas, porque las funciones cuasi-periódicas forman un espacio de este tipo. Precisamente, fue la teoría de dichas funciones, tal como la estudió H. WEYL, la que sugirió la necesidad de introducir espacios unitarios no separables.

El desarrollo de la teoría del espacio de Hilbert abstracto se debe, en primer lugar, a J. von Neumann, F. Riesz y M. H. STONE. Es interesante hacer notar que dicho desarrollo ha sido impulsado en gran medida a requerimiento de la Física. En efecto, por primera vez se consiguió dar una



fundamentación matemática rigurosa de la Mecánica Cuántica mediante la aplicación del espacio de Hilbert y sus transformaciones lineales.

### *Operadores en el espacio de Hilbert*

Fue en los años 1927-30 que J. von Neumann, antes citado, colaborador de Hilbert y el primero en definir axiomáticamente el espacio hilbertiano separable abstracto, inspirado en unas lecciones de aquél sobre teoría cuántica, creó una teoría espectral completa de operadores no acotados simétricos y normales. — Precisamente, la teoría de operadores no acotados del espacio de Hilbert fue indudablemente impulsada por los progresos de la Mecánica Cuántica. Y hoy día puede asegurarse que el conocimiento de la Teoría de los operadores del espacio de Hilbert es indispensable en muchas cuestiones del Análisis y de la Física Teórica.

Hay que mencionar, en lo que a operadores se refiere, a A. WINTNER, K. FRIEDRICHS (trabajos sobre operadores semiacotados), y M. H. Stone. Aparecen en este período importantes y extensas monografías: J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (profundo análisis de los fundamentos matemáticos de la Mecánica Cuántica) y M. H. Stone, *Linear transformations in Hilbert Space and their applications to analysis* (exposición completa de la teoría espectral y de los problemas referentes a extensiones autoadjuntas). Dos años después, en 1934, F. RELICH construye una teoría de operadores hermíticos y unitarios en espacios de Hilbert no separables.

### *Teoría espectral*

Antes de dar una idea del desarrollo histórico de esta teoría, haremos una breve introducción.

Situémonos en el espacio vectorial unitario  $R_n$  de dimensión  $n$ , y consideremos en dicho espacio una transformación lineal  $A$ , de matriz simétrica, una vez referido  $R_n$  a una base ortonormal. Entonces es sabido que existe un sistema ortonormal de  $n$  vectores  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$  y  $n$  números reales  $\lambda_1, \dots, \lambda_n$  ( $\lambda_h \leq \lambda_{h+1}$ ) tales que  $A \mathbf{a}_h = \lambda_h \mathbf{a}_h$ ;  $\lambda_h$  es un *valor propio* de  $A$  y  $\mathbf{a}_h$  es un *vector propio* de  $A$  correspondiente a  $\lambda_h$ . En contra de esto, en el espacio de Hilbert separable real  $H$  existen transformaciones lineales  $A$ , representadas por una matriz infinita simétrica, para las que la ecuación  $A \mathbf{a} = \lambda \mathbf{a}$  no se verifica para ningún vector  $\mathbf{a} \in H$ , cualquiera que sea el valor atribuido al parámetro  $\lambda$ . No obstante, el teorema de más arriba, válido en  $R_n$ , puede trasladarse a  $H$ , pero hay que formularlo de otra manera. Para ello, designemos por  $M_\lambda$  el subespacio de  $R_n$  subtendido por los vectores  $\mathbf{a}_h \ni \lambda_h \leq \lambda$ , y por  $E_\lambda$  la proyección ortogonal sobre  $M_\lambda$ : Si  $\mathbf{a} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{a}_i$  es la expresión de un vector cualquiera  $\mathbf{a} \in R_n$



respecto de la base ortonormal  $\{\mathbf{a}_n\}$ , se verifica  $A \mathbf{a} = c_1 A \mathbf{a}_1 + \dots + c_n A \mathbf{a}_n = \lambda_1 E_{\lambda_1} \mathbf{a} + \lambda_2 (E_{\lambda_2} - E_{\lambda_1}) \mathbf{a} + \dots + \lambda_n (E_{\lambda_n} - E_{\lambda_{n-1}}) \mathbf{a}$ . Esto se puede ex-

presar bajo la forma de una integral de Stieltjes:  $A \mathbf{a} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda d E_{\lambda} \mathbf{a}$ , lo

que conduce a la representación  $A = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda d E_{\lambda}$ . En esta forma, la proposición permanece válida para  $H$ ; lo que ocurre es que entonces el haz de proyecciones  $E_{\lambda}$  no será, en general, una función escalonada del parámetro  $\lambda$ , sino que podrá variar también de un modo continuo. La así llamada *representación espectral canónica* de  $A$  es de fundamental importancia, pues refleja las propiedades estructurales de  $A$  y permite construir, a partir de ella, un cálculo de transformaciones.

En los años que siguen a 1932 aparecen nuevas demostraciones del teorema espectral e intentos de dar una solución completa a la equivalencia unitaria. Se trata esta última cuestión en los trabajos de H. HAHN, M. H. STONE, F. WECKEN, H. NAKANO, A. I. PLESSNER, W. A. ROHLIN y P. HALMOS. Hay que mencionar la aportación de K. YOSIDA (On unitary equivalence in general Euclid space), por la sencillez con que razona la equivalencia unitaria.

El mayor logro en el desarrollo de la Teoría espectral en el espacio de Hilbert, a partir de 1930, lo constituye el extenso trabajo de VON NEUMANN titulado *On rings of operators, Reduction theory*. En él VON NEUMANN introduce el concepto de integral directa de espacios de Hilbert, y demuestra el teorema espectral completo, que como se sabe, da al mismo tiempo una condición natural de equivalencia unitaria. Los anillos de operadores o *W\*-álgebras* son las *Algebras de von Neumann* estudiadas por J. DIXMIER (terminología de J. Dieudonné). Al final de [8], 2, se encuentra abundante bibliografía en relación con el tema.

GARDING (1953-54) advirtió que el teorema espectral constituye un fondo abstracto de propiedades relativas a desarrollos en serie de funciones propias, y es de esperar que dichas propiedades jueguen un papel fundamental en el tratamiento matemático de la mecánica cuántica.

El teorema de GELFAND-NAIMARK demuestra que la analogía entre la aproximación de un operador hermítico por medio de combinaciones lineales de proyectores (teorema espectral) y la aproximación uniforme de funciones continuas mediante funciones escalonadas, no sólo no es accidental, sino que se trata de dos hechos equivalentes.



## CONJUNTO DE LOS RAYOS DEL ESPACIO DE HILBERT

A continuación se exponen sucintamente los principales resultados de mis investigaciones, referentes al conjunto de los rayos del espacio de Hilbert separable real, [29], 10.

*Caracterización de una sucesión de rayos convergente débilmente a un rayo dado ([29], 4)*

Las condiciones necesarias y suficientes para que la sucesión de rayos  $\{r_n \mid n \in N\}$  tienda débilmente al rayo  $r: r_n \rightharpoonup r$ , son las siguientes:

1. Para todo rayo  $s \perp r$ ,

$$\alpha(s, r_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}$$

2. Para un rayo  $g$  no perpendicular a  $r$  se verifica

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \alpha(r_n, g) < \frac{\pi}{2}.$$

*Caracterización de la compacidad fuerte y débil, en el espacio de los rayos del espacio de Hilbert ([29], 13)*

Un conjunto infinito de rayos de  $H$  es débilmente compacto si y sólo si está contenido en un determinado  $\theta$ -entorno angular de un subespacio  $E_p$  de dimensión finita  $p \left( 0 < \theta < \frac{\pi}{2} \right)$ .

La condición necesaria y suficiente para que un conjunto infinito de rayos  $C$  de  $H$  sea fuertemente compacto, es que cumpla la siguiente propiedad: dado  $\theta$  al arbitrio  $\left( 0 < \theta < \frac{\pi}{2} \right)$ , existe un subespacio de dimensión finita  $E_p$  en cuyo  $\theta$ -entorno angular está contenido  $C$ .

*Caracterización de la base débil ([29], 15).*

La condición necesaria y suficiente para que una sucesión vectorial  $\{x_n \mid n \in N\}$  sea topológicamente libre, y con núcleo nulo:

$$\bigcap_{n=1}^{\infty} [x_n, x_{n+1}, \dots] = \mathbf{0}, \text{ es que se verifique}$$

$$[x_{p_1}, x_{p_2}, \dots] \cap [x_{q_1}, x_{q_2}, \dots] = \mathbf{0} \quad (p_i \neq q_i)$$

$(\{x_n \mid n \in N\}$  base débil de su envoltura lineal cerrada  $[x_1, x_2, \dots])$ .



*Sistemas topológicamente libres maximales, contenidos en una sucesión dada de vectores ([29], 14).*

En este trabajo considero el problema de buscar los sistemas topológicamente libres *maximales* contenidos en una sucesión vectorial dada  $\{a_n \mid n \in N\}$ , de núcleo nulo:  $\bigcap_{n=1}^{\infty} [a_n, a_{n+1}, \dots] = 0$ . Se resuelve el problema en el caso en que se dé la siguiente condición de «uniformidad»: si  $a_i \notin [a_{q_1}, \dots, a_{q_n}, \dots]$ , entonces  $\alpha(a_i, [a_{q_1}, \dots, a_{q_n}, \dots]) \geq \theta > 0$  ( $\theta$  fijo).

*Sistema heterogonal fuerte*

Es básica la definición de sistema heterogonal de vectores  $\{a_n \mid n \in N\}$ : 1.  $\inf_i \|a_i\| > 0$ ,  $\sup_i \|a_i\| < \infty$ , 2. Si son  $\{a_{p_n} \mid n \in N\}$  y  $\{a_{q_n} \mid n \in N\}$  sucesiones parciales disjuntas de la dada, y son  $V, W$  sus respectivas envolturas lineales cerradas, se verifica

$$\begin{aligned} V \cap W &= 0 \\ V + W &= H. \end{aligned}$$

[ $V$  y  $W$  en posición no asintótica, [8], 1].

En [29], 1 defino el sistema heterogonal fuerte de vectores como aquel sistema heterogonal  $\{a_n \mid n \in N\}$  que verifica la condición  $\theta_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}$ , donde  $\theta_n$  designa el ínfimo de los ángulos formados por las envolturas lineales cerradas de sucesiones parciales disjuntas tomadas a partir de  $n$ , es decir, contenidas en

$$a_{n+1}, a_{n+2}, \dots$$

Dichos sistemas heterogonales poseen, entre otras, las siguientes propiedades:

1. Todo sistema heterogonal fuerte es conmutativo.
2. La condición necesaria y suficiente para que un sistema heterogonal  $\{a_n \mid n \in N\}$  sea fuerte, es que verifique

$$\alpha([a_1, \dots, a_n], [a_{n+1}, \dots]) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}$$

conmutativamente.

[29], 6. Todo sistema heterogonal fuerte es asintóticamente ortogonal [v. sistema asintóticamente ortogonal, [6]].

Siguiendo en la línea de la heterogonalidad fuerte, en [29], 3 estudio los operadores lineales acotados que conservan dicha propiedad, y luego a los resultados que a continuación se exponen.



*Operadores que conservan la heterogonalidad fuerte: semejanza asintótica*

Sea  $A$  un operador lineal acotado, con inverso a la izquierda igualmente acotado  $A^{-1}$ . Entonces son equivalentes las siguientes proposiciones:

a) Si  $A$  hace corresponder a los rayos  $r_n, s_n (n=1, 2, \dots) \ni \alpha(r_n, s_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}$ ,  $\{r_n \mid n \in N\}, \{s_n \mid n \in N\}$  carentes de rayo de acumulación débil, los rayos  $r'_n, s'_n$  respectivamente, entonces estos últimos verifican la misma condición angular límite:

$$\alpha(r'_n, s'_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{\pi}{2}.$$

[Esta propiedad vendrá denotada abreviadamente por  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}}$ ].

b)  $A$  conserva la heterogonalidad fuerte.

Se demuestra que  $\xrightarrow{\frac{\pi}{2}} \Leftrightarrow \xrightarrow{\theta}$ .

Llego a la siguiente caracterización:

Un operador lineal acotado  $A$  (con inverso acotado  $A^{-1}$ ) posee la propiedad  $\xrightarrow{\theta}$  cuando y sólo cuando verifica una ecuación de la forma

$$A^*A = k^2 I + C,$$

donde  $k^2 > 0$  y  $C$  designa un operador completamente continuo. Y esto equivale a que  $A$  sea de la forma

$$A = kV + D,$$

donde  $D$  representa un operador completamente continuo, y  $V \ni V^*V = I$  (isométrico).

Me ha parecido conveniente llamar al operador  $kV + D$  *semejanza asintótica*.

[29], 11. Un operador acotado biunívoco  $A$ , con espacio imagen cerrado puede considerarse como «semejanza asintótica local», en el sentido siguiente: dado un subespacio lineal cerrado  $M$  de infinitas dimensiones, existe un subespacio lineal cerrado también de infinitas dimensiones  $N \subset M$ , en el cual la restricción  $A|N$  es de la forma  $kU + C$  ( $k > 0$ ,  $U$  isométrico,  $C$  completamente continuo). Este resultado admite la siguiente generalización: todo operador acotado biunívoco es «localmente» de la forma  $kU + C$ , con  $k \geq 0$ ,  $U$  isométrico y  $C$  completamente continuo.

CALKIN [7] ha tratado el anillo cociente del anillo de los operadores lineales acotados definidos en  $H$ , por el ideal de los operadores completamente continuos. Ha demostrado que dicho anillo cociente es isomorfo al anillo



de los operadores acotados, definidos en un conveniente espacio de Hilbert  $\mathcal{L}$  no separable. Por un tal isomorfismo, un operador de la forma  $kV + D$  ([29], 11) tiene como imagen una semejanza en  $\mathcal{L}$ . Así tenemos, en el espacio de Hilbert no separable  $\mathcal{L}$ , una semejanza como imagen de la semejanza asintótica, definida en el espacio de Hilbert separable. La imagen en  $\mathcal{L}$  de la propiedad  $\vec{\theta}$  es precisamente la invariancia de los ángulos.

*Los operadores lineales acotados en relación con el conjunto de los rayos del espacio de Hilbert*

1) Caracterización de los operadores acotados biunívocos, con espacio imagen cerrado, [29], 12.

Un operador acotado biunívoco tiene espacio imagen cerrado o no, según que, respectivamente, sea angularmente continuo de modo uniforme o no. Es decir, se distingue por ser o no uniformemente continuo en el espacio de los rayos de  $H$ .

2) Los operadores acotados, en relación con los sistemas topológicamente libres.

La condición necesaria y suficiente para que el operador lineal  $A$ , acotado y biunívoco, con  $D_A = H$ , tenga  $\Delta_A$  cerrado, es que conserve los sistemas topológicamente libres.

Los operadores acotados biunívocos se caracterizan por conservar sus inversos los sistemas topológicamente libres.

3) Caracterización de los operadores completamente continuos, en términos de rayos.

[29], 7. Los operadores biunívocos de Hilbert-Schmidt son aquellos para los que existe un sistema heterogonal de rayos, subtendiendo  $H$ , cuya sucesión imagen converge débilmente a un cierto rayo. — De aquí resulta que los operadores completamente continuos biunívocos se caracterizan por la siguiente propiedad: para todo subespacio lineal cerrado de infinitas dimensiones  $M$ , existe una sucesión heterogonal de rayos  $\{r_n \mid n \in N\}$ ,  $r_n \in M$ , cuya sucesión imagen converge débilmente a un cierto rayo.

4) Los operadores acotados biunívocos y los sistemas de rayos heterogonales.

Sea un operador acotado biunívoco  $A$ . En cuanto a su comportamiento respecto de los sistemas heterogonales de rayos, pueden presentarse los siguientes casos:

a)  $A$  conserva la heterogonabilidad de los sistemas de rayos. [Equivalentemente: la imagen de un sistema heterogonal de rayos carece de rayo de acumulación débil]. El espacio imagen es cerrado, y recíprocamente.

b) Existe un sistema heterogonal de rayos, cuya imagen posee rayo de acumulación débil.



Esto puede ocurrir de dos maneras :

b) Hay un sistema heterogonal de rayos  $\{r_n \mid n \in N\}$  completo :  $[r_1, r_2, \dots, r_n, \dots] = H$ , cuya sucesión imagen  $\{r'_n = A r_n \mid n \in N\}$  converge débilmente a un cierto rayo.

Entonces  $A$  es un operador de Hilbert-Schmidt, y recíprocamente.

b") No existe ningún sistema heterogonal de rayos completo en la situación anterior, pero existe al menos un sistema *no completo*, cuya sucesión imagen converge débilmente a un cierto rayo.

Hay nuevamente dos posibilidades :

b<sub>1</sub>") Tales sistemas se dan en todo subespacio lineal cerrado, de infinitas dimensiones.

$A$  es completamente continuo con  $|||A||| = \infty$ , y recíprocamente.

b<sub>2</sub>") Existe un subespacio lineal cerrado  $V$ , de infinitas dimensiones, cuya imagen  $A(V)$  es también un subespacio cerrado.

$A$  no es completamente continuo, y su espacio imagen *no* es cerrado.

5) Acotación de operadores lineales en términos de convergencia débil de sucesiones homólogas de rayos, [29], 5.

Sea un operador lineal biunívoco  $A \ni$

$$\begin{aligned} r_n &\xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} V \\ A(r_n) &\xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} W \\ \Rightarrow V &\subset D_A, \quad W \subset \Delta_A, \quad A(V) = W. \end{aligned}$$

Entonces y sólo entonces  $A$  y  $A^{-1}$  son acotados.

Sea un operador lineal  $A$ . Es acotado cuando y sólo cuando la convergencia simultánea

$$\begin{aligned} r_n &\xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} V, \quad (r_n \subset D_A) \\ A(r_n) &\xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} W \end{aligned}$$

implica

$$V \subset D_A, \quad A(V) \subset W.$$

*Representación de los operadores lineales acotados en términos de operadores isométricos*

En mi comunicación al Congreso Matemático Internacional de Moscú (agosto 1966), [29], 9, llego a representar un operador acotado  $A$  en la forma :

$$A = \sum_i \lambda_i V_i + F,$$



donde  $\lambda_i$  son números reales,  $V_i$  operadores isométricos parciales cuyos subespacios correspondientes  $D_{V_i}$  son dos a dos ortogonales, y  $F$  es un operador completamente continuo.

Partiendo de este resultado deduzco que se puede representar un operador lineal acotado  $A$  en la forma

$$A = \sum_i \lambda_i (V P_i) + \sum_j \nu_j (V Q_j),$$

mediante un operador isométrico total  $V$ , dos sucesiones de subespacios ortogonales dos a dos ( $P_i, Q_j$  designan las respectivas proyecciones) y, respectivamente, dos sucesiones numéricas  $\{\lambda_i \mid 0 < \lambda_i < k\}$ ,  $\{\nu_j \mid \nu_j \rightarrow 0\}$ , siendo de dimensión finita los subespacios del segundo sistema.

*Volumen de la figura determinada por una sucesión de vectores unitarios, [29], 8*

La condición necesaria y suficiente para que el volumen determinado por una sucesión de vectores unitarios  $\{a_n \mid n \in N\}$  sea mayor que cero, es que la matriz

$$\|a_1, a_2, \dots, a_n, \dots\|$$

represente un operador, con inverso a la izquierda, de la forma  $U + T$ , donde  $U^*U = I$ ,  $\|T\| < \infty$ .

*Definición de una Topología en el conjunto de los rayos del espacio de Hilbert*

Dentro de mis últimas investigaciones, creo es de destacar la definición de una Topología en el conjunto de los rayos de  $H$ , cuyas sucesiones convergentes coinciden con las que lo son débilmente. Dicha topología me ha venido sugerida por la definición de entorno débil que da E. R. LORCH, [23], 2.

HE DICHO.



REFERENCIAS

- [1] ACHESER, N. I. und GLASMANN, I. M.: *Theorie der linearen Operatoren im Hilbert-Raum*, Akademie-Verlag, Berlin, (1954).
- [2] BANACH, S.: *Théorie des opérations linéaires*, Varsovia, (1932).
- [3] BÉLA SZ.-NAGY: *Spektraldarstellung linearer Transformationen des hilbertschen Raumes*, Springer Verlag, (1967).
- [4] BERBERIAN, S. K.: *Introduction to Hilbert Space*, New York Oxford University Press, (1961). (Se encuentra en prensa la traducción de J. Sánchez Guillén, revisada por A. Plans, bajo el título «Introducción a la Teoría del Espacio de Hilbert»).
- [5] BOURBAKI, N.: *Espaces vectoriels topologiques*, Actualités scientifiques et industrielles, núm. 1229, París (1955).
- [6] DE BRUIJN, N. G.: *Asymptotically orthonormal sequences in Hilbert Space*, *Annals universitatis Scientiarum Budapestinensis*, Sec. Math., T. 3-4, (1960-61), p. 35-40.
- [7] CALKIN, J. W.: *Two-sided ideals and congruences in the ring of bounded operators in Hilbert space*, *Ann. of Maths.*, T. 42, (1941), p. 839-873.
- [8] DIXMIER, J.: 1. *Étude sur les Variétés et les Opérateurs de Julia, avec quelques applications*. *Bull. Soc. Math. France*, T. 77, (1949), p. 11-101.  
2. *Les Algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien (Algèbres de von Neumann)*, Paris, Gauthier-Villars, (1969).
- [9] DUNFORD, N. and SCHWARTZ, J.: *Linear Operators*, I (1958), II (1963), Interscience publ.
- [10] FREDHOLM, I.: *Sur une classe d'équations fonctionnelles*, *Acta Mathematica*, T. 27, (1903), p. 365-390.
- [11] FRIEDRICHS, K.: *Spektraltheorie halbbeschränkter Operatoren*, *Math. Ann.*, T. 109, (1934), p. 465-487, p. 685-713, T. 110, (1935), p. 777-779.
- [12] GALINDO, A.: *Representación espectral y aplicaciones a la Mecánica Cuántica*. Curso de conferencias desarrolladas en la Universidad de Madrid (1965).
- [13] GRAM, J. P.: *Über die Entwicklung reeller Funktionen in Reihen mittels der Methode der kleinsten Quadrate*, *Journal de Crelle*, T. 94, (1883), p. 41-73.
- [14] GUICHARDET, A.: *Algèbres de von Neumann, algèbres topologiques et fonctions holomorphes, algèbres de Banach commutatives*, Dunod, (1968), 194 p.
- [15] HELLINGER, E. und TOEPLITZ, O.: *Die Integralgleichungen und Gleichungen mit unendlichvielen Unbekannten*, *Encyklopädie der Math. Wiss.*, Teubner, (1923-1927), II. 3. 2., p. 1335-1597.
- [16] HILBERT, D.: 1. *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen*, Leipzig-Berlin, Teubner (1912) (= Gött. Nachrichten, 1904, 1905, 1906, 1910).  
2. *Gesammelte Abhandlungen*, 3r Tomo, Chelsea, New York, (1965).
- [17] IÑIGUEZ, J. M.: *Operadores lineales en los Espacios métricos*. *Memorias de la Academia de Ciencias de Zaragoza*, Serie 2.ª, Memoria 1.ª, (1946).
- [18] JULIA, G.: *Introduction Mathématique aux Théories Quantiques*, II, Gauthier-Villars, Paris, (1955).
- [19] VON KOCH, H.: *Sur les déterminantes infinis et les équations différentielles linéaires*, *Acta Mathematica*, T. 16.17, (1892-93), p. 217-295.
- [20] KÖTHE, G.: *Die Gleichungstheorie im Hilbertschen Raum*, *Math. Zeit.*, T. 41, (1936) p. 153-162.
- [21] KREIN, M. G.: *On Bari bases of a Hilbert space*, *Uspehi Mat. Nauk. (N. S.)* 12 (1957), núm. 3 (75), p. 333-341.
- [22] LIOUVILLE, J.: 1. *Sur le développement des fonctions ou parties de fonctions en séries dont les divers termes sont assujettis à satisfaire à une même équation différentielle du second ordre contenant un paramètre variable*, *Journal de Math.*, T. 1, (1836), p. 253-265, T. 2, (1837), p. 16-35 y 418-436.  
2. *D'un théorème dû à M. Sturm et relatif à une classe de fonctions transcendentes*, *ibid.* T. 1. (1836), p. 269-277.



- [23] LORCH, E. R.: 1. *Bicontinuous linear Transformations in certain vector spaces*, Bull. Ann. Math. Society, (1939), T. 45, p. 564-569.  
2. *Spectral Theory*, New York Oxford University Press, (1962).
- [24] MACKEY, G. W.: *On infinite-dimensional linear spaces*, Trans. Amer. Math. Soc., T. 57, (1945), p. 155-207.
- [25] MARTÍN SAURAS, J.: *Necrología. D. Adoración Ruiz Tapiador*, Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, Serie 2.ª, T. 1, (1946), p. 111-113.
- [26] MAURIN, K.: *Methods of Hilbert Spaces*, Varsovia, (1967).
- [27] NAKANO, H.: *Unitäriinvarianten hypermaximaler normaler Operatoren im Hilbertschen Raum*, Ann. of Math., T. 42, (1941), p. 657-664.
- [28] VON NEUMANN, J.: 1. *Zur Algebra der Funktionaloperationen und Theorie der normalen Operatoren*, Math. Ann., T. 102, (1930), p. 370-427.  
2. *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Berlin, (1932).  
3. *Charakterisierung des Spektrums eines Integraloperators*, Act. Sci. et Ind., n.º 229, Paris, (1935).  
4. *On rings of operators, Reduction Theory*, Ann. of Math., T. 50, (1949), p. 401-485.
- [29] PLANS, A.: 1. *Propiedades angulares de los sistemas heterogonales*, Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, T. 14, (1959), p. 5-18.  
2. *Zerlegung von Folgen im Hilbertraum in Heterogonalsysteme*, Archiv der Math., T. 10, (1959), p. 304-306.  
3. *Resultados acerca de una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert*, Collectanea Mathematica, T. 13, (1961), p. 241-258.  
4. *Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert*, Revista Mat. H. A., T. 21, (1961), p. 100-109.  
5. *Sobre los operadores lineales acotados en relación con la convergencia de variedades lineales*, Collect. Math., T. 14, (1962), p. 269-274.  
6. *Los operadores acotados en relación con los sistemas asintóticamente ortogonales*, Collectanea Mathematica, T. 15, (1963), p. 105-110.  
7. *Una caracterización de los operadores biunivocos de doble norma finita*, Actas de la IV Reunión de Matemáticos Españoles, Salamanca, (1965), p. 119-122.  
8. *Sobre un determinante infinito definido mediante un operador de doble norma finita*, Actas de la IV Reunión de Matemáticos Españoles, Salamanca, (1965), p. 123-129.  
9. *Sobre la representación de un operador lineal acotado, mediante operadores isométricos y completamente continuos*, Revista Matemática Hispano-Americana, T. 26, (1966), p. 202-206.  
10. *Sobre el conjunto de los rayos del espacio de Hilbert*, Revista «Universidad», número 19, (1967), p. 5-11.  
11. *Nuevos resultados sobre una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert*, Actas de la VI Reunión de Matemáticos Españoles, Sevilla, (1967), p. 81-83.  
12. *Sobre la continuidad uniforme angular en los operadores lineales acotados biunivocos*, Actas de la VI Reunión de Matemáticos Españoles, Sevilla, (1967), p. 76-80.  
13. *Nota sobre compacidad en el espacio de los rayos del espacio de Hilbert*, Actas de la IX Reunión de Matemáticos Españoles, Granada, (1968), (en prensa).  
14. *Simplificación lineal en el espacio de Hilbert*, Revista Mat. H. A., T. 28, (1968), p. 196-199.  
15. *Dependencias lineales en el espacio de Hilbert*, Publicaciones del Seminario Matemático García de Galdeano, núm. 10, (1969), p. 153-161.
- [30] PLESSNER, A.: *Über halbunitäre Operatoren*, Doklady, Acad. Sci. URSS, T. 25, (1939), p. 710-712.
- [31] POINCARÉ, H.: 1. *Sur les équations de la Physique mathématique*, Rend. Palermo, T. 8, (1894), p. 57-156 (= Oeuvres, T. IX, p. 123-196, Paris, Gauthier-Villars, (1954)).  
2. *La méthode de Neumann et le problème de Dirichlet*, Acta Mathematica, T. 20, (1896), p. 59-142, (= Oeuvres, T. 9, p. 202-272, Paris, Gauthier-Villars, (1954)).



- [32] RELICH, F.: *Spektraltheorie in nicht-separablen Räumen*, Math. Ann., T. 110, (1934), p. 342-356.
- [33] RICKART, C. E.: *General Theory of Banach Algebras*. Van Nostrand. Princeton N. J. (1960).
- [34] RIESZ, F.: 1. *Untersuchungen über Systeme integrierbarer Funktionen*, Math. Ann. T. 69, (1910), p. 449-497.  
 2. *Sur certains systèmes singuliers d'équations intégrales*, Ann. Ec. Norm. Sup. T. 28, (1911), p. 33-62.  
 3. *Les systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues*, Paris, Gauthier-Villars, (1913).  
 4. *Über lineare Funktionalgleichungen*, Acta Mathematica, T. 41, (1918), p. 71-98.  
 5. *Zur Theorie des Hilbertschen Raumes*, Acta litt. ac scient., Szeged, T. 7, (1934-35), p. 34-38.
- [35] RIESZ, F. et BÉLA SZ.-NAGY: *Leçons d'Analyse fonctionnelle*, Paris-Budapest, (1955).
- [36] SCHATTEN, R.: *Norm Ideals of completely continuous operators*, Springer-Verlag, (1960).
- [37] SCHAUDER, J.: *Über lineare, vollstetige Funktionaloperationen*, Studia Math., T. 2, (1930), p. 183-196.
- [38] SCHMEIDLER, W.: 1. *Zum Äquivalenzproblem beschränkter Bilinearformen*, Journal r. ang. Math. T. 163, (1930), p. 135-140.  
 2. *Über unbeschränkt iterierbare Operatoren*, Journal r. ang. Math., T. 187, (1950), p. 109-114.
- [39] SCHMIDT, E.: 1. *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, I. Teil: Entwicklung willkürlicher Funktionen nach Systemen vorgeschriebener, Math. Annalen, T. 63, (1907), p. 433-476.  
 2. *Über die Auflösung linearer Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten*, Rend. Palermo, T. 25, (1908), p. 53-77.
- [40] STONE, M. H.: *Linear Transformations in Hilbert Space and their applications to analysis*, New York, (1932).
- [41] STURM, C.: 1. *Sur les équations différentielles linéaires du second ordre*, Journal de Math. T. 1, (1836), p. 106-186.  
 2. *Sur une classe d'équations à différences partielles*, ibid., p. 373-444.
- [42] TILLMANN, H. G.: *Spektraltheoriefreie Gleichungstheorie im Hilbertschen Raum*, Math. Zeit., T. 58, (1953), p. 85-97.
- [43] WECKEN, F. J.: *Unitärinvarianten selbstadjungierter Operatoren*, Math. Ann., T. 116, (1939), p. 422-455.
- [44] WEYL, H.: *Über beschränkte quadratische Formen, deren Differenz vollstetig ist*, Rend. C. M. Palermo, T. 27, (1909), p. 373-392.  
 2. *Integralgleichungen und fastperiodische Funktionen*, Math. Ann., T. 97, (1927), p. 338-356.
- [45] WINTNER, A.: *Spektraltheorie unendlicher Matrizen*. Leipzig, (1929).
- [46] YOSIDA, K.: *On unitary equivalence in general Euclid space*, Proc. Japan Acad., T. 22, (1946), p. 242-245.



## DISCURSO DE CONTESTACION

POR EL ACADÉMICO

ILMO. SR. D. BALTASAR RODRÍGUEZ-SALINAS PALERO

*Excelentísimos e Ilustrísimos Señores,*

*Señoras y Señores:*

Con gran satisfacción cumplo el encargo que me ha hecho esta Academia de Ciencias de contestar el discurso de ingreso del Profesor don Antonio PLANS SANZ DE BREMOND, a quien me une una estrecha amistad desde su toma de posesión de la Cátedra de Geometría Analítica y Topología de esta Universidad, amistad que con el trato en el transcurso del tiempo se ha hecho más profunda. Se comprende, pues, lo grato que es para mí dar la bienvenida, en nombre de esta Corporación, a tan buen amigo y colega.

Nació el Profesor PLANS en Madrid, el 12 de enero de 1922. Después de realizar los estudios de Bachillerato entre Madrid y Manresa, pasó a la Universidad de Barcelona para estudiar la Licenciatura de Ciencias Exactas, volviendo a Madrid para estudiar el último curso de ella y obtener brillantemente el título de Doctor. Su tesis, titulada «Estudio sintético del espacio proyectivo de base no finita numerable», obtuvo el Premio Extraordinario del Doctorado.

Su historial docente comienza con un cursillo, precisamente sobre el mismo tema que el discurso que acabamos de escuchar, explicado en el curso 1944-45 en la Cátedra de Física Matemática de la Universidad de Madrid de la que era titular D. Esteban Terradas. En 1950 fue nombrado por concurso-oposición Profesor Adjunto de Geometría Analítica y Topología de la Universidad de Barcelona, Cátedra que por estar vacante desempeñó desde entonces hasta 1957, que la abandonó para venir a Zaragoza a ocupar la de la misma asignatura.

Antes de seguir adelante, vamos a hacer un resumen sistemático de su vida científica, resumen que nos descubrirá un poco los méritos que concurren en el Profesor Antonio PLANS, bastante si no completamente ocultos por su habitual modestia.

### 1. TÍTULOS PROFESIONALES

Licenciado y graduado en Ciencias Exactas, por la Universidad de Madrid, el 6 de julio de 1945.

Doctor en Ciencias Matemáticas, por la Universidad de Madrid, el 27 de noviembre de 1953.



2. BECAS Y PENSIONES.

Becario del Seminario Matemático de Barcelona durante dos años, siendo estudiante.

Becario de la Fundación «Conde de Cartagena» en 1944-48.

Beca de la Universidad de Madrid, cursos de 1944 a 1947.

Becario del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, dos años, 1945-47.

Becario del Patronato «Juan de la Cierva» cuatro años, 1948-52.

Nombrado colaborador de la Sección de Geometría del Seminario Matemático de Barcelona en 1948.

Beca del C.S.I.C. en 1952 para trabajar en Heidelberg (Alemania) bajo la dirección del Prof. H. Seifert sobre Teoría de Nudos, en la Sección de Matemáticas de aquella Universidad. La labor allí desarrollada dio como resultado el trabajo *Aportación al estudio de los grupos de Homología de los recubrimientos cíclicos ramificados correspondientes a un nudo*.

Beca de la Fundación «Juan March», en el año 1957, para trabajar sobre el tema *Caracterización de las matrices acotadas en el espacio de Hilbert*.

3. PREMIOS Y HONORES.

Premio «Leonardo Torres Quevedo» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1950, por el trabajo *Espacio proyectivo con base dada por una infinidad numerable*.

Premio Extraordinario del Doctorado.

4. HISTORIAL DOCENTE

Cursillo sobre *Espacios de Hilbert* en la Cátedra de Física Matemática de la Universidad de Madrid en el curso 1944-45.

Ayudante de clases prácticas en la Facultad de Ciencias Económicas de la Universidad de Madrid durante los cursos 1945-46 y 1946-47.

Ayudante de clases prácticas de Geometría Analítica y Topología de la Universidad de Barcelona durante los cursos 1947-48 y 1948-49.

Profesor Adjunto interino de Geometría Analítica y Topología de la Universidad de Barcelona dos cursos, 1948-49 y 1949-50.

Profesor Adjunto por concurso-oposición, siete años, de 1950 a 1957, de la misma asignatura, Geometría Analítica y Topología de la Universidad de Barcelona.

Profesor Encargado de la Cátedra vacante de Geometría Analítica y Topología durante el mismo tiempo.

Profesor de un curso monográfico de Doctorado, en 1956-57, sobre *Espacios de Hilbert*.

Catedrático de Universidad, en la Facultad de Ciencias de la de Zaragoza, desde el 11 de mayo de 1957.

Ha formado parte de la «Comisión Nacional de Enseñanza de la Matemática en el Bachillerato», y ha asistido a las Reuniones que la citada Comisión ha ido teniendo a lo largo de los cursos 1964-66.

5. CURSOS DE LICENCIATURA QUE HA DESARROLLADO EN LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA.

Geometría Analítica (segundo curso).

Topología (cuarto curso).

6. CURSOS DE DOCTORADO.

Espacios de Hilbert en 1961-62.

Espacios vectoriales topológicos en 1963-64 y 1965-66.

Espacios vectoriales topológicos localmente convexos en 1967-68.



7. CURSILLOS Y CONFERENCIAS.

Cursillo sobre *Espacios de Hilbert*, en el Seminario Matemático de Zaragoza, en los cursos 1959-60 y 1960-61.

Cursillo de diez días, en septiembre de 1965, sobre la Enseñanza de Matemáticas de primero de Bachillerato, con la colaboración de D. Santiago García Atance, para profesores de dicha enseñanza. Facultad Ciencias, Zaragoza. En él se siguió el Texto Piloto, publicado por la Comisión Nacional para el mejoramiento de la Enseñanza de la Matemática.

Conferencia en el Colegio Mayor Universitario La Salle (Zaragoza), el 12 de marzo de 1963, sobre *Momento actual de la Investigación Matemática*.

Conferencia en la Escuela Superior Técnica de Aquisgrán (Alemania), en julio de 1967, sobre *Über die Strahlenmenge des Hilberttraumes*.

Conferencia en el Departamento de Matemáticas de la Universidad de Tubinga (Alemania), en el mismo mes de 1967, bajo el título *Einige Resultate aus der Theorie des Hilberttraumes*.

Conferencia en la Universidad de Tubinga, en julio de este año, sobre el tema *Einige Probleme die mit der Strahlenmenge des Hilbert-raumes zusammenhängen*.

8. TESIS DOCTORALES DIRIGIDAS.

Dirección de la Tesis Doctoral de D. Bartolomé Frontera Marqués, que tiene por título *Propiedades de una función de valores enteros, definida en el conjunto de las multiálgebras finitas* (Publicaciones del Seminario Matemático García Galdeano, núm. 9, 1967). Esta Tesis fue leída el 14 de junio de 1965, obteniendo la calificación de Sobresaliente cum laude con Premio Extraordinario.

Dirección de la Tesis Doctoral de D. Victor M. Onieva Aleixandre sobre *Espacio de los rayos del Espacio de Hilbert*.

9. CARGOS UNIVERSITARIOS.

Secretario de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza durante el período de un año.

Vicedecano de la misma durante el trienio 1964-67.

10. CENTROS EXTRANJEROS DONDE HA TRABAJADO.

«Mathematisches Institut» de la Universidad de Heidelberg (Alemania).

«Mathematisches Institut» de la Universidad de Maguncia (Alemania).

11. ESTUDIOS E INVESTIGACIONES REALIZADAS EN EL EXTRANJERO.

Ha trabajado con el Prof. Seifert, en Heidelberg, sobre *Teoría de nudos*, en el verano de 1952, en junio de 1954 a Febrero de 1955, en los meses de julio y agosto de 1955 y 1956.

Ha trabajado sobre Matrices acotadas con el Prof. Köthe de la Universidad de Maguncia.

Ha tomado parte en el Seminario de Geometría Algebraica explicado por el Profesor W. Habicht de la Universidad de Heidelberg.

Viaje de estudios a Heidelberg en el verano de 1959 y en el de 1960 para trabajar sobre Espacios vectoriales topológicos.

Viaje de estudios a Heidelberg, en 1962, con ayuda del C.S.I.C., para trabajar sobre Operadores completamente continuos y continuar sus investigaciones sobre los Operadores acotados en relación con los sistemas asintóticamente ortogonales.

Viaje de estudios a Heidelberg, en la segunda quincena de julio de 1965, para trabajar sobre Espacios vectoriales topológicos.

Viaje de estudios a Heidelberg y Maguncia, en la primera quincena de julio de 1965,



para tratar con los profesores Köthe y Tillmann. de aquellas Universidades, sobre Espacios vectoriales topológicos.

12. SOCIEDADES CIENTÍFICAS A LAS QUE PERTENECE.

Real Sociedad Matemática Española.

Asociación Española para el Progreso de las Ciencias.

13. CONGRESOS Y REUNIONES CIENTÍFICAS EN QUE HA PARTICIPADO.

Congreso Matemático Internacional de Salzburgo en septiembre de 1952.

Congreso Matemático Internacional de Edimburgo en agosto de 1958. Presentó la comunicación *Zerlegung von Folgen im Hilbertraum in Heterogonalsysteme*.

Primera Reunión Anual de Matemáticos Españoles. Madrid, 1960. Presentó la comunicación *Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert*.

Congreso XXV Luso-Español para el Progreso de las Ciencias. Sevilla, noviembre, 1960. Presentó la comunicación *Una propiedad de los sistemas heterogonales*.

Segunda R.A.M.E., Zaragoza, octubre, 1961. Presentó la comunicación *Resultados acerca de una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert*.

Tercera R.A.M.E., Barcelona, noviembre, 1962. Presentó la comunicación *Los operadores acotados en relación con los sistemas asintóticamente ortogonales*.

Congreso XXVI Luso-Español para el Progreso de las Ciencias. Oporto, junio, 1962. Presentó la comunicación *Sobre los sistemas  $L$  que representan un operador completamente continuo*.

Congreso Matemático Internacional de Estocolmo en agosto de 1962. Presentó la comunicación *Ergebnisse über eine gleichmässige Verallgemeinerung des Ähnlichkeitsoperators im Hilbertraum*.

Cuarta R.A.M.E., Salamanca, diciembre, 1963. Presentó la comunicación *Una caracterización de los operadores biunívocos de doble norma finita*.

Quinta R.A.M.E., Valencia, noviembre, 1964. Presentó la comunicación *Sobre una caracterización de los operadores lineales acotados y extensiones suyos, mediante sistemas heterogonales de rayos*.

Congreso XXVII Luso-Español para el Progreso de las Ciencias, Bilbao, julio, 1964. Presentó la comunicación *Sobre la convergencia débil en el espacio de Hilbert*.

Sexta R.A.M.E., Sevilla, octubre, 1965. Presentó las comunicaciones *Sobre la continuidad uniforme angular en los operadores lineales biunívocos* y *Nuevos resultados sobre una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert*.

Congreso Matemático Internacional de Moscú en agosto de 1966. Presentó la comunicación *Über eine Darstellung eines beschränkten Operators, mit isometrischen und vollstetigen Operatoren*.

Octava R.A.M.E., Santiago de Compostela, octubre, 1967. Presentó la comunicación *Extensión de la dependencia lineal en el espacio de Hilbert*.

Novena R.A.M.E., Granada, noviembre, 1968. Presentó la comunicación *Nota sobre compacidad en el espacio de los rayos del espacio de Hilbert*.

Reunión de Catedráticos de Matemáticas de Universidad, Santander, julio, 1968.

14. PUBLICACIONES.

1. Adriano María Legendre. *Matemática Elemental*, vol. 6 (1946).

2. *Espacio de Hilbert de  $n$  dimensiones*. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 40 (1946), 1-70.

3. *Espacio de Hilbert*. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 41 (1947), 197-257.

4. *Operadores en el espacio de Hilbert y su espectro*. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 42 (1948), 309-391.



5. Sobre los invariantes métrico-afines de las formas cuadráticas. Rev. Gaceta Mat., vol. 4 (1952), 248-253.
6. Sobre la aproximación dimensional en el espacio de Kuratowski. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 46 (1952), 303-306.
7. Algunas propiedades lineales de las matrices acotadas. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 46 (1952), 273-302.
8. Ensayo de un álgebra lineal infinita en el campo de las matrices acotadas. Collec. Math., vol. 5 (1952), 3-47.
9. Una forma algebraica de la dimensión de Urysohn en el espacio de Kuratowski. Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, vol. 7 (1952), 47-50.
10. Aportación al estudio de los grupos de homología de los recubrimientos cíclicos ramificados correspondientes a un nudo. Rev. R. Acad. de Ciencias de Madrid, vol. 47 (1953), 161-193.
11. Estudio sintético del espacio proyectivo de base no finita numerable. C.S.I.C., Barcelona, 1956, 109 págs.
12. Primeras propiedades de las hipercuádras en el espacio proyectivo con base no finita numerable. Rev. Mat. Hisp.-Amer., vol. 16 (1956), 1-27.
13. Aportación a la homotopía de sistemas de nudos. Rev. Mat. Hisp.-Amer., vol. 17 (1957), vol. 1-14.
14. Un sistema de axiomas para el anillo de las matrices infinitas acotadas reales. Collec. Math., vol. 9 (1957), 35-40.
15. Una estructura reticular del anillo de las matrices infinitas acotadas reales. Collec. Math., vol. 9 (1957), 87-104.
16. El tiempo en cinemática. Primera Reunión de Aproximación Filosófico-Científica: «El Tiempo», pág. 133. Institución Fernando el Católico, Zaragoza, 1958.
17. Propiedades angulares de los sistemas heterogonales. Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, vol. 14 (1959), 5-18.
18. El espacio en topología. Segunda Reunión de Aproximación Filosófico-Científica: «El Espacio», págs. 132-138. Institución Fernando el Católico, Zaragoza, 1959.
19. Zerlegung von Folgen im Hilbertraum in Heterogonalsysteme. Archiv der Math., vol. 10 (1959), 304-306.
20. Resultados acerca de una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert. Collec. Math., vol. 13 (1961), 241-258.
21. Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert. Rev. Mat. Hisp.-Amer., vol. 21 (1961), 100-109.
22. Sobre los operadores lineales acotados en relación con la convergencia de variedades lineales. Collec. Math., vol. 14 (1962), 269-274.
23. Los operadores lineales acotados en relación con los sistemas asintóticamente ortogonales. Collec. Math., vol. 15 (1963), 105-110.
24. Momento actual de la Investigación Matemática. Rev. Univ. de Zaragoza, Año XL (1963), 3-11.
25. Sobre la convergencia débil en el espacio de Hilbert. Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, vol. 19 (1964), 69-73.
26. Sobre los sistemas  $L$  que representan un operador completamente continuo. Rev. Acad. de Ciencias de Zaragoza, vol. 19 (1964), 65-68.
27. Sobre una caracterización de los operadores lineales acotados y extensiones suyas, mediante sistemas heterogonales de rayos. Actas de la V Reunión Anual de Mat. Españoles, págs. 99-102. Valencia, 1964.
28. Sobre un determinante infinito definido mediante un operador de doble norma finita. Actas de la IV Reunión Anual de Mat. Españoles, págs. 123-129. Salamanca, 1965.
29. Una caracterización de los operadores biunívocos de doble norma finita. Actas de la IV Reunión Anual de Mat. Españoles, págs. 119-122. Salamanca, 1965.
30. Sobre la representación de un operador lineal acotado, mediante operadores isométricos y completamente continuos. Rev. Mat. Hisp.-Amer., vol. 26 (1966), 202-206.



31. *Sobre la continuidad uniforme angular, en los operadores lineales acotados biunívocos.* Actas de la VI Reunión Anual de Mat. Españoles, págs. 76-80. Sevilla, 1967.
  32. *Nuevos resultados sobre una generalización de la semejanza en el espacio de Hilbert.* Actas de la VI Reunión Anual de Mat. Españoles, págs. 81-83. Sevilla, 1967.
  33. *Sobre el conjunto de los rayos del espacio de Hilbert.* Rev. Univ. de Zaragoza, Año XLIV (1967). 5-11.
  34. *Simplificación lineal en el espacio de Hilbert.* Rev. Mat. Hisp.-Amer., vol. 28 (1968), 196-199.
  35. *Dependencias lineales en el espacio de Hilbert.* Publicaciones del Seminario Mat. «García de Galdeano», núm. 10. Zaragoza, 1969, págs. 153-161.
- En prensa:
36. *Nota sobre compacidad en el espacio de los rayos del espacio de Hilbert.* Actas de la IX Reunión Anual de Mat. Españoles. Granada, 1968.

15. TRADUCCIONES,

- BAULE, B.: *Matemáticas Superiores para Ingenieros y Físicos, II.* (Traducción del alemán de la parte dedicada a la Geometría Diferencial, págs. 686-793).
- KÖTHE, G.: *Sobre la teoría de los espacios vectoriales topológicos.* Publicaciones del Seminario Mat. de Zaragoza, núm. 1. Zaragoza, 1959. (Dirección de la traducción de un ciclo de conferencias, dado en el Seminario Mat. de Zaragoza).
- HERMES, H.: *La teoría de Retículos y su aplicación a la Lógica Matemática.* Publicaciones del Seminario Mat. de Zaragoza, núm. 4. Zaragoza, 1962. (Traducción del alemán, en colaboración con D. Bartolomé Frontera, de un ciclo de conferencias dado en la Facultad de Ciencias de Zaragoza).
- KRULL, W.: *Sobre ciertas categorías de grupos con topología de subgrupos.* Publicaciones del Seminario Mat. García de Galdeano, núm. 8. Zaragoza, 1966. (Traducción del alemán, en colaboración con el Dr. B. Frontera, de una conferencia pronunciada en la Facultad de Ciencias de Zaragoza).
- HOCKING, J. G. and G. S. YOUNG: *Topología.* Reverté, Barcelona, 1966. (Traducción del inglés con la colaboración del Dr. B. Frontera).

Examinando las publicaciones y las otras actividades, expuestas anteriormente, del Prof. PLANS, se observa la gran atención que ha prestado al espacio de Hilbert. En efecto, concretamente, en más de veinte publicaciones ha tratado de dicho tema. Por otra parte, la autoridad alcanzada por él, en esta especialidad, queda a mi juicio suficientemente confirmada por las invitaciones que le han sido hechas desde Alemania para exponer, en varias conferencias, sus resultados. Es oportuno destacar aquí que, precisamente, Alemania es el país extranjero que más ha contribuido a su formación, siendo raro el verano que no realiza un viaje allí para ampliar sus conocimientos. No queremos concluir la exposición de estos méritos sin dejar de decir que, desde hace poco es recensor del «Zentralblatt für Mathematik».

Como la exposición que acaba de hacernos el Prof. PLANS de sus trabajos no es posible mejorarla y, por otra parte, queremos hacer alguna alusión directa a ellos, pasamos a exponer las cuestiones más importantes que han sido tratadas por él.



1. Sistemas heterogonales fuertes y sus propiedades. Este tema ha sido estudiado en las publicaciones 17 y 23.
2. Operadores que conservan la heterogonalidad fuerte: semejanza asintótica. Las publicaciones 20 y 32 tratan de este tema.
3. Caracterización de una sucesión de rayos convergente débilmente a uno dado. En la publicación 21 se estudia este tema.
4. Los operadores lineales acotados en relación con el conjunto de los rayos del espacio de Hilbert. Este tema ha sido tratado en las publicaciones 26, 27, 29 y 31.
5. Representación de los operadores lineales acotados en términos de operadores isométricos. La publicación 30 trata de este tema.
6. Sistemas topológicamente libres maximales, contenidos en una sucesión dada de vectores. Este tema se estudia en la publicación 34.
7. Caracterización de la base débil. La publicación 35 trata de este tema.
8. Caracterización de la compacidad fuerte y débil, en el espacio de los rayos del espacio de Hilbert. Este tema se trata en la publicación 36, actualmente en prensa.

En la teoría de espacios de Hilbert la *teoría espectral* ocupa un lugar destacado, tanto por la importancia que tiene en sí misma como por las aplicaciones que encuentra en la Física y, en particular, en la Mecánica cuántica. Esto creo que justifica suficientemente que haga una exposición breve de ella, que amplíe en este punto el discurso que acabamos de oír.

Sea  $H$  un espacio de Hilbert y  $B[H]$  el conjunto de los operadores (lineales) acotados con dominio  $H$ . Sea  $A$  un operador con dominio  $D(A)$  y con conjunto imagen o recorrido  $R(A)$ . El *conjunto resolvente*  $\rho(A)$  de  $A$  es el conjunto de los números complejos  $\lambda : \lambda \in C$ , tales que  $\overline{R(\lambda I - A)} = H$  y  $(\lambda I - A)^{-1}$  existe y es acotado en  $R(\lambda I - A)$ , siendo  $I$  el operador unidad. La *función resolvente* o *resolvente* de  $A$  es la función  $R(\lambda; A) = (\lambda I - A)^{-1}$  definida sobre  $\rho(A)$ . El *espectro*  $\sigma(A)$  de  $A$  es el complemento  $C \setminus \rho(A)$  de  $\rho(A)$ .

No es difícil probar que el conjunto resolvente  $\rho(A)$  es abierto y que la función  $R(\lambda; A)$  es analítica en  $\rho(A)$ .

Sea  $A \in B[H]$  y  $\mathcal{F}(A)$  la familia de todas las funciones  $f$  que son analíticas en un entorno de  $\sigma(A)$ . Entonces, si  $f \in \mathcal{F}(A)$  y  $\Omega$  es un abierto, que contiene a  $\sigma(A)$ , cuya frontera  $\Gamma$  consta de un número finito de curvas de Jordán rectificables, y tal que  $\Omega \cup \Gamma$  está contenido en el dominio de analiticidad de  $f$ , se define el operador  $f(A)$ , así:

$$f(A) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} f(\lambda) R(\lambda; A) d\lambda.$$



Cuando  $A$  es un operador cerrado no acotado, esta definición se modifica convenientemente escribiendo

$$f(A) = f(\infty) I + \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} f(\lambda) R(\lambda; A) d\lambda.$$

Existen multitud de propiedades interesantes, relativas a las funciones  $f \in \mathcal{F}(A)$  y a sus valores, pero se comprende que no pueda detenerme en ellas.

Un concepto importante es el de *conjunto espectral*, que se define como un subconjunto de  $\sigma(A)$  que es, simultáneamente, abierto y cerrado.

Es de interés la siguiente clasificación del espectro:

1. *Espectro continuo de  $A$* :  $\sigma_c(A)$  es el conjunto de los  $\lambda \in \sigma(A)$  tales que  $\overline{R(\lambda I - A)} = H$  y  $(\lambda I - A)^{-1}$  existe pero no es acotado en  $R(\lambda I - A)$ .

2. *Espectro residual de  $A$* :  $\sigma_r(A)$  es el conjunto de los  $\lambda \in \sigma(A)$  tales que  $\overline{R(\lambda I - A)} \neq H$  y  $(\lambda I - A)^{-1}$  existe.

3. *Espectro puntual de  $A$* :  $\sigma_p(A)$  es el conjunto de los  $\lambda \in \sigma(A)$  tales que  $(\lambda I - A)^{-1}$  no existe, es decir, el conjunto de los valores propios de  $A$ .

Los espectros de los operadores normales, simétricos y autoadjuntos tienen propiedades dignas de mención. En efecto, por ejemplo, un operador  $A$  es esencialmente autoadjunto si y sólo si  $\sigma(A) \subset \mathbb{R}$ .

La teoría espectral general encuentra aplicaciones importantes en los semigrupos de operadores y en la teoría ergódica, en donde los trabajos de M. H. STONE, E. HILLE, E. HOPF, G. D. BIRKHOFF y J. von NEUMANN han marcado jalones fundamentales.

Un *B-álgebra* o un *álgebra de Banach* es un espacio de Banach  $\mathcal{A}$  que es un álgebra con unidad  $e$  sobre el cuerpo  $\mathbb{C}$  de los números complejos y que tiene las propiedades  $\|e\| = 1$  y  $\|xy\| \leq \|x\| \|y\|$  para todo  $x, y \in \mathcal{A}$ . Naturalmente, un B-álgebra se dice *conmutativa* o *abeliana* cuando  $xy = yx$  para cualesquiera  $x, y \in \mathcal{A}$ . Una *involución* en un B-álgebra es una aplicación  $x \rightarrow x^*$  de  $\mathcal{A}$  en sí con las propiedades:

$$(x+y)^* = x^* + y^*, \quad (xy)^* = y^* x^*$$

$$(ax)^* = \overline{a} x^*, \quad (x^*)^* = x.$$

El *espectro*  $\sigma(\mathcal{A})$  de un B-álgebra conmutativa  $\mathcal{A}$  es el conjunto de todos los ideales maximales en  $\mathcal{A}$  con una topología apropiada.

Un *B\*-álgebra* es un B-álgebra  $\mathcal{A}$  con una involución  $*$  que satisface  $\|x^* x\| = \|x\|^2$  para todo  $x \in \mathcal{A}$ .

Cualquiera que sea el espacio de Hilbert  $H$ , se prueba fácilmente que  $B[H]$  es un B\*-álgebra en donde  $e = I$ ,  $A^*$  es el operador adjunto de  $A$  y



$\|A\|$  es la norma usual del operador  $A$ . Dado un operador normal  $A \in B[H]$ ,  $B^*(A)$  es la subálgebra mínima de  $B[H]$  que contiene a  $I$ ,  $A$ ,  $A^*$ . Es claro que entonces  $B^*(A)$  es conmutativa.

El teorema de GELFAND-NAIMARK para un  $B^*$ -álgebra dice: «Todo  $B^*$ -álgebra conmutativa es isométricamente  $*$ -isomorfa con el álgebra  $C(\wedge)$  de todas las funciones continuas sobre su espectro  $\wedge = \sigma(\mathcal{A})$ ».

Como consecuencia de este teorema resulta que, para un operador normal  $A \in B[H]$ ,  $B^*(A)$  es isométricamente  $*$ -isomorfa al subálgebra  $C(\sigma(A))$  y que esta isomorfía es única si se exige que al operador  $A \in B^*(A)$  le corresponda la función  $f \in C(\sigma(A))$  definida por  $f(\lambda) = \lambda$  para todo  $\lambda \in \sigma(A)$ .

Una *medida espectral* en un espacio de Hilbert  $H$  es un homomorfismo  $E$  de un álgebra de Boole  $\Sigma$  de conjuntos en un álgebra de Boole de operadores de proyección en  $H$  con la propiedad de que aplica el conjunto total  $S \in \Sigma$  en el operador unidad  $I \in B[H]$ .

El *teorema espectral general*, para un  $B^*$ -álgebra conmutativa de operadores en un espacio de Hilbert  $H$ , completa el anterior teorema de GELFAND-NAIMARK, añadiendo que todo isomorfismo  $f \leftrightarrow A(f)$  entre ambas álgebras  $C(\wedge)$  y  $\mathcal{A}$ , determina unívocamente una medida espectral  $E$ , definida sobre la clase  $\mathcal{B}$  de los conjuntos de Borel en  $\wedge$ , con las siguientes propiedades:

(i) para cada  $x, y \in H$  la función de conjunto  $(E(\sigma) x, y)$ , definida sobre  $\mathcal{B} : \sigma \in \mathcal{B}$ , es una función de conjunto contablemente aditiva regular sobre  $\mathcal{B}$ ,

(ii)  $E(\delta) A = A E(\delta)$  y  $E(\delta) = E(\delta)^*$  para  $\delta \in \mathcal{B}$  y  $T \in \mathcal{A}$ .

(iii)  $T(f) = \int_{\wedge} f(\lambda) E(d\lambda)$  para  $f \in C(\wedge)$ .

Las consecuencias de este teorema son numerosas, obteniéndose así, en particular, la conocida representación

$$f(A) = \int_{\sigma(A)} f(\lambda) E(d\lambda) \quad (f \in C(\sigma(A)))$$

para un operador normal  $A \in B[H]$ .

Otro concepto importante, en la teoría que estamos considerando, es el de *representación espectral*. Sea  $A$  un operador normal en un espacio de Hilbert  $H$ . Sea  $[\mu_i]_I$  una familia de medidas finitas, positivas y regulares sobre los conjuntos de Borel del plano complejo  $C$ . Entonces, una *representación espectral de  $H$  sobre  $\Sigma_I L_2(\mu_i)$  relativa a  $A$*  es una aplicación  $T$  de  $H$  sobre  $\Sigma_I L_2(\mu_i)$  con las siguientes propiedades:

(i) cada medida  $\mu_i$  se anula sobre el complemento del espectro  $\sigma(A)$  de  $A$ ,

(ii)  $T$  es una aplicación lineal de  $H$  sobre  $\Sigma_I L_2(\mu_i)$  que conserva los productos escalares,



(iii) para toda función de Borel  $f$ , acotada sobre  $\sigma(A)$ , se tiene

$$(T(f(A) x))_i(\lambda) = f(\lambda) (Tx)_i(\lambda)$$

para  $x \in H$ ,  $i \in I$  y  $\mu_i$ -casi todo  $\lambda$ .

En ciertas hipótesis, un espacio de Hilbert admite representaciones espectrales relativas a un operador normal  $A$  sobre un espacio de Hilbert  $L_2(\mu)$ .

Vuelvo a dar la bienvenida al nuevo miembro de esta Academia, del que esperamos abundantes frutos en ella por su historial científico y sus excelentes cualidades humanas.

HE DICHO.



# INFLUENCIA DE BAJOS CAMPOS MAGNETICOS EN LAMPARAS DE CESIO SIN ELECTRODOS\*

POR

E. BERNABEU y M. QUINTANILLA

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Optica. Universidad de Zaragoza

## Summary

The radiation stability of an electrodeless Cs lamp stimulated by a radiofrequency source is studied. The influence of low magnetic fields on the radiation is measured. The results are that the emission in the  $D_1$ -line increases linearly with the intensity of the magnetic field.

## I. Introducción

Para el estudio de fenómenos relacionados con las transiciones ópticas resonantes en átomos, tales como bombeo óptico, espectroscopia de radiofrecuencia, fluorescencia resonante y cruzamientos de niveles, se requieren fuentes de radiación resonante apropiadas. Una fuente ideal debe emitir líneas resonantes de alta intensidad, bajo ruido y ausentes de autoabsorción. Esto es particularmente importante en aquellos casos en que las líneas de absorción son muy estrechas como ocurre, por ejemplo, en las células resonantes a baja presión.

Las fuentes de luz que mejor se adaptan, a las características expuestas, son las lámparas sin electrodos excitadas por radiofrecuencia. D. A. JACKSON<sup>1</sup>, al estudiar las estructuras hiperfinas de los átomos alcalinos, dió un impulso al desarrollo de estas lámparas que, con la llegada de las técnicas de bombeo óptico, han sido definitivamente adoptadas.

En la elección de la frecuencia, para producir la excitación de la lámpara, interviene la potencia necesaria para el mantenimiento de la descarga, que varía en sentido inverso al de la frecuencia, y el fenómeno de la autoabsorción, que se atenúa notablemente con empleo de una frecuencia elevada.

Para facilitar la iniciación de la descarga en las lámparas de vapores alcalinos y su mantenimiento se introducen en las lámparas, junto con aquél, algunos milímetros de un gas noble de bajo potencial de ionización. La razón de esto es que la descarga en el gas tampón produce un número elevado de electrones con suficiente energía para excitar los átomos del alcalino. De modo que, aunque la presión de vapor de éste sea extremadamente baja, la intensidad de la luz emitida es muy superior a la de otras fuentes, siendo la razón de átomos excitados mucho mayor que bajo otras condiciones de excitación.

Por otro lado, estas lámparas excitadas por radiofrecuencia permiten el control, prácticamente independiente, de la potencia aplicada a la lámpara y de la temperatura,

\* Este trabajo se ha realizado dentro del Programa de Ayuda a la Investigación.



pudiendo mantener esta última en un intervalo donde la emisión de la lámpara sea óptima y constante.

Al estudiar las influencias de los gases tampón sobre el desplazamiento de las transiciones ópticas se presenta, corrientemente, el inconveniente de la discontinuidad del espectro emitido por la lámpara. Un método utilizado<sup>2</sup>, para obviar esta dificultad, es aprovechar el desplazamiento y ensanchamiento de las rayas que se produce por efecto Zeeman a bajos campos magnéticos, con el consiguiente "aplanamiento" del espectro. Además, de este efecto, es de esperar una modificación en las características de emisión de la lámpara por la variación de las condiciones del movimiento de los electrones, que son los que por choque inelástico con los átomos les transfiere la energía del campo electromagnético de excitación. La influencia de un campo magnético en la emisión en lámparas con electrodos, excitadas por radiofrecuencia, ha sido analizado por varios autores y viene compendiado su estudio en el trabajo de S. C. BROWN<sup>3</sup>.

En este trabajo analizamos experimentalmente, las modificaciones en la emisión de una lámpara de Cesio, sin electrodos, en función las temperaturas de la lámpara y del campo magnético.

## II. Operación y funcionamiento de la lámpara

En la fig. 1 se muestra esquemáticamente el dispositivo utilizado para la excitación de la lámpara. Se trata de un oscilador a 72 MHz, alimentado por una fuente estabilizada en intensidad.

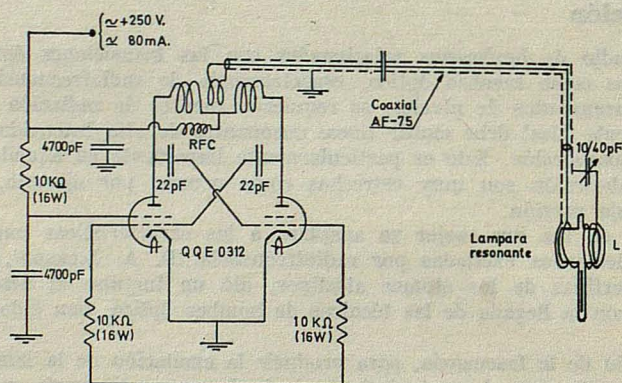


Fig. 1. — Circuito oscilador a 72 MHz para lámparas resonantes.

Las lámparas son ampollas cilíndricas de vidrio Pyrex, con caras planoparalelas de diámetro 25 mm. y separadas de 10 mm., análogas a las descritas en la ref. 2. Estas lámparas se han llenado con 20 mgr. de Cesio y 3 tor de Argón, a temperatura ambiente, en una instalación como la descrita en el trabajo de E. BERNABEU<sup>2</sup>.

El dispositivo de montaje de la lámpara está formado por una caja termostatzada con amianto y lana de vidrio Pyrex, dividida en dos compartimientos aislados térmicamente, uno para el bulbo y otro para el reservorio, de modo que pueda regularse la temperatura con independencia. Como elementos de control de temperatura hemos utilizado resistores, Miniwatt B8320.038/15K calibrados de 20 °C a 140 °C. Se emplean



resistencias de calefacción independientes para el bulbo y reservorio. En la fig. 2 se detallan estos elementos.

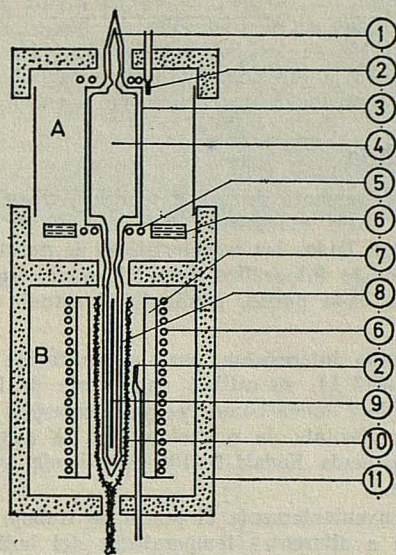


FIG. 2. — Montaje de la lámpara: A. — Cámara del Bulbo; B. — Cámara del reservorio. 1. Punto frío; 2. Resistores; 3. Caras planoparalelas; 4. Bulbo; 5. Bobina excitadora; 6. Calefacciones; 7. Tubo de esteatita; 8. Reservorio; 9. Cesio; 10. Camisa de cobre; 11. Aislante térmico (Amianto y fibra de vidrio Pyrex).

### III. Resultados previos

Un primer ensayo manteniendo la lámpara en condiciones de baja emisión, nos permitió observar a simple vista una distribución no uniforme de la densidad luminosa en el bulbo. Apareciendo un anillo más luminoso hacia los bordes de las caras circulares plano-paralelas. Esto es consecuencia del efecto "Skin" que hace que la descarga luminosa sea más intensa en una película delgada, próxima a las paredes laterales del bulbo de la lámpara, que son concéntricas con el eje de la bobina excitadora.

La lámpara se sitúa entre las piezas polares de un electroimán; estas piezas polares planas son de diámetro suficiente para asegurar la uniformidad del campo en la región ocupada por la lámpara. El campo se regula modificando la intensidad de un fuente de corriente continua que lo alimenta. Controlándose la intensidad del campo con un gaussímetro a sonda Hall.

Al someter la lámpara a un campo magnético, paralelo a sus caras y transversal a la bobina excitadora, se produce un incremento de la intensidad luminosa, mostrando la lámpara una distribución aparentemente más uniforme en la emisión.

La fig. 3 muestra fotografías tomadas con filtro rojo en película Kodak IR-135 sensible a visible e infrarrojo y la variación de densidad óptica a lo largo de un diámetro de las mismas que dan idea de lo expuesto anteriormente.

Este efecto, en cuanto a la redistribución está de acuerdo con lo observado por W. BERDOWSKI y otros<sup>4</sup> que al estudiar fuentes de radiación resonante de potasio, en campos magnéticos, encuentran que al orientar el bulbo con su eje paralelo a la dirección del campo magnético, la descarga se confina a las paredes laterales del bulbo



cilíndrico que utilizan, apareciendo un anillo más luminoso hacia los bordes de las caras circulares. Esta posición del campo favorece el efecto Skin, haciendo que los electrones liberados en la ionización de los átomos de argón por el campo excitador se confinen preferentemente en las paredes laterales del bulbo. Por el contrario, un campo magnético perpendicular al eje de las bobinas hace que los electrones tiendan a describir trayectorias en torno a la dirección del campo magnético, provocando una distribución más uniforme de los mismos como ocurre en nuestro caso.

#### IV. Métodos de medida

Como hemos dicho anteriormente deseamos realizar un estudio de las modificaciones de emisión de la lámpara, bajo condiciones especificadas de temperatura, al variar el campo magnético transversal. Dadas las características de nuestra lámpara (de 10 mm. de longitud), elegimos un método fotográfico como detector. Analizando la intensidad de emisión de la lámpara, en cada punto, mediante el estudio de la densidad óptica de las placas.

Con este objeto y estando interesados, para su aplicación en bombeo óptico, en la raya  $D_1$  del Cesio ( $\lambda \simeq 8.943 \text{ \AA}$ ), se calibró una escala de filtros neutros Kodak con ayuda de un monocromador Baugh-Lomb y una termopila compensada Kipp-Zonen, como elemento de medida absoluta de radiación. Con la escala así calibrada se determinó la respuesta de la película Kodak IR-135 obteniendo las curvas densidad óptica-logaritmo de la exposición.

Con el fin de elegir convenientemente el punto de trabajo de la lámpara realizamos un estudio de su emisión a diferentes temperaturas del bulbo y del reservorio. Para esto se empleó como elemento detector una célula fotovoltaica Hoffmann, tipo 2A sensible al infrarrojo próximo, interponiendo entre la lámpara y el detector un filtro interferencial de doble banda Jena<sup>er</sup> Glaswerk Schott & Gen. centrado en  $8.940 \text{ \AA}$  y banda pasante de  $180 \text{ \AA}$ , precedido de un filtro Wratten Kodak n.º 87, para eliminar el visible. Para este detector fotovoltáico se ha utilizado el montaje tipo Campbell-Freeth<sup>5</sup> que da una respuesta lineal.

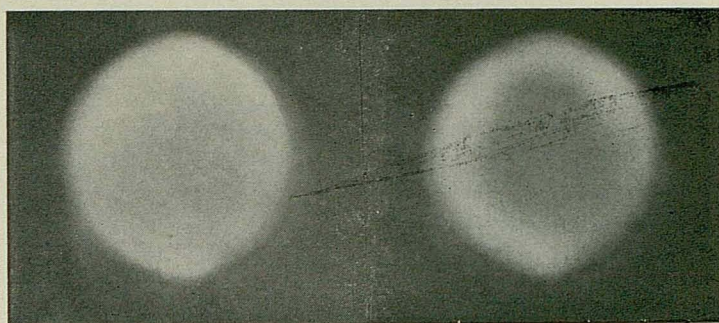
Con el fin de asegurar que, en las condiciones de trabajo elegidas, no se presenta autoabsorción hemos recurrido a un método espectrométrico de alta resolución para estudiar la distribución espectral de la raya  $D_1$ . Utilizando un interferómetro Fabry-Perot plano seguido, como elemento detector, de un fotomultiplicador RCA tipo 7102 con un máximo de respuesta alrededor de  $8.000 \text{ \AA}$ . El montaje es análogo al descrito en la ref. 2.

#### V. Resultados y conclusiones

En la fig. 4, a, se dan los resultados de las medidas de variación de la intensidad integral de la lámpara para la raya  $D_1$  con la temperatura del bulbo, en un primer dispositivo en el que el reservorio no estaba aislado térmicamente del bulbo; por lo que variaban las dos simultáneamente en el mismo sentido, si bien la variación era más rápida en el bulbo por estar el elemento calefactor más próximo a él. Los resultados muestran un incremento muy rápido a partir de los  $90^\circ \text{C}$ , permaneciendo prácticamente constante de  $50^\circ$  a  $70^\circ \text{C}$ , sin producirse autoabsorción. Cuando se quiere trabajar en condiciones bastante estables se pone la temperatura del bulbo alrededor de  $70^\circ \text{C}$ , a pesar de ser baja la intensidad de emisión. En caso de querer obtener alta intensidad de emisión, sin presencia de autoabsorción, se pueden alcanzar temperaturas en el bulbo de hasta  $110^\circ \text{C}$ , teniendo que controlar esmeradamente la temperatura del bulbo para mantener una estabilidad tolerable en la emisión.

Los resultados de la variación de la intensidad con la temperatura del reservorio, manteniendo la temperatura del bulbo en los  $70^\circ \text{C}$ , antes citados, se recogen en la fig. 4, b, donde la curva I indica los resultados en las condiciones iniciales de la lámpara y la II en condiciones posteriores a haber adquirido alguna vez el régimen de





a

b

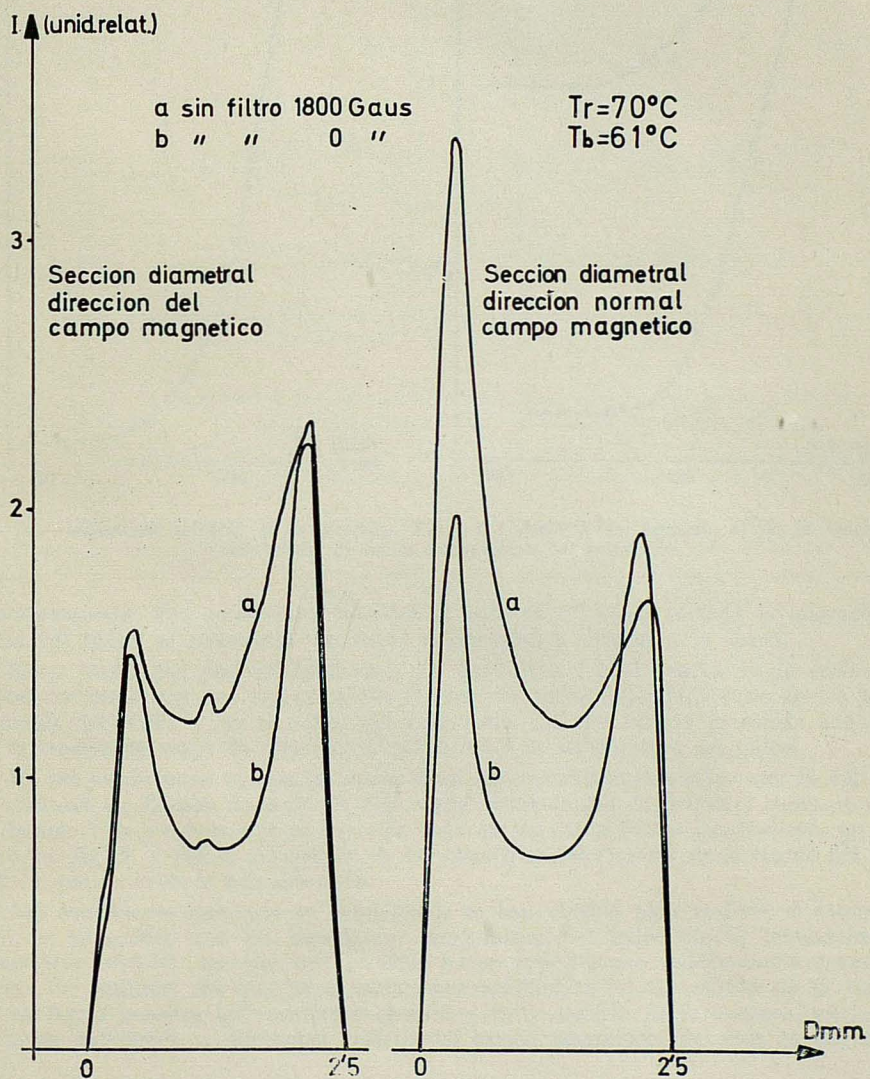


FIG. 3



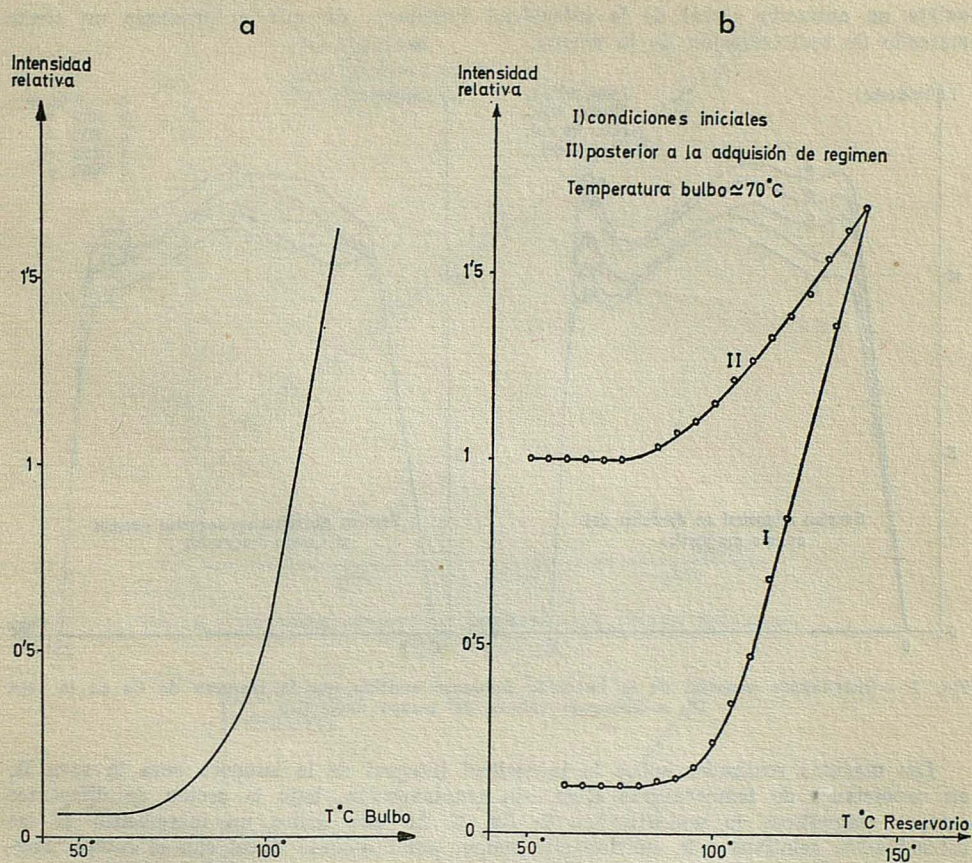


FIG. 4. — Intensidad integral de la lámpara. Filtro  $D_1$ : 8.943 Å en función: a) de la temperatura del bulbo, b) de la temperatura del reservorio.

funcionamiento. Por condiciones iniciales se entiende el haber forzado la migración del cesio del bulbo al reservorio, mediante calentamiento directo a la llama.

Estos resultados pueden explicarse por una falta inicial (curva I) de cesio en el bulbo, mientras que una vez adquirido el régimen queda depositado cesio en las paredes laterales del bulbo y en el cuello del reservorio. Lo que facilita la rápida adquisición de la tensión de vapor de cesio, correspondiente a la temperatura del bulbo.

En las condiciones en que la temperatura del reservorio es mayor que la del bulbo, la cantidad de átomos de cesio en éste viene regulada por la primera, como se deduce de la fig. 4, b. Se evita que se deposite cesio en las caras planas manteniendo un punto frío, ver fig. 2, y por la disposición de los elementos calefactores de la región del bulbo, con lo que se evita la autoabsorción.

Las condiciones que, por su estabilidad, se han elegido para realizar el estudio por método fotográfico son las siguientes: temperatura del bulbo 60 °C, temperatura del reservorio 67,5 °C. Lo que nos permite hacer exposiciones relativamente largas (del orden de minutos) sin que haya variaciones apreciables en la emisión de la lámpara.

La fig. 5 muestra los resultados obtenidos de la emisión de la lámpara, en las condiciones anteriores, a diferentes valores del campo magnético. De ellos se deduce que



existe un aumento global de la intensidad luminosa, sin que se produzca un efecto marcado de redistribución de la misma.

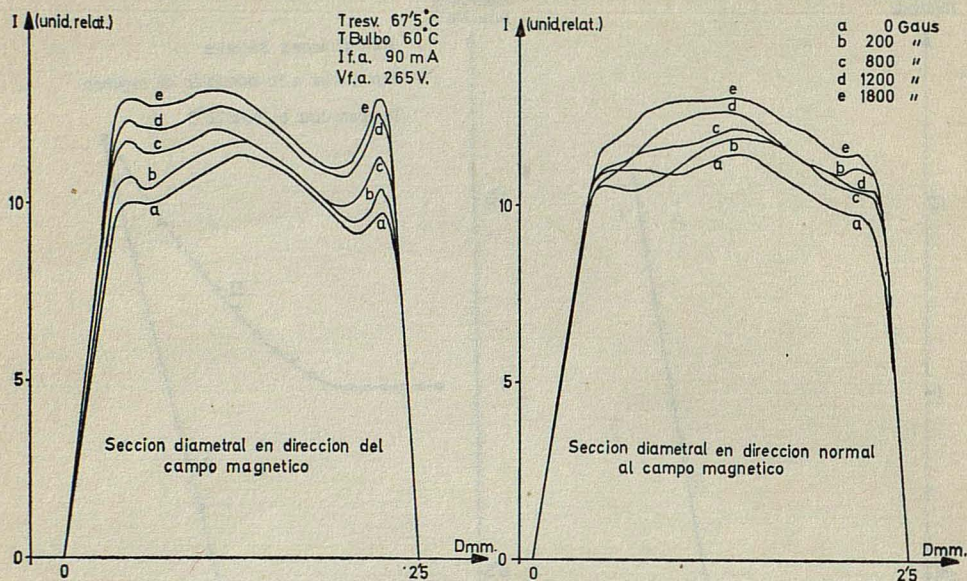


FIG. 5.—Distribución espacial de la intensidad luminosa emitida por la lámpara de Cs en la raya  $D_1$ , a diferentes valores del campo magnético.

Las medidas realizadas sobre la intensidad integral de la lámpara para la raya  $D_1$  en condiciones de temperaturas altas, sin autoinversión, bajo la acción de diferentes campos magnéticos se muestran en la fig. 6. Lo que indica un incremento de las intensidades, relativas a la emisión sin campo, prácticamente lineal con el campo magnético.

Los valores de las intensidades, medidas por este procedimiento, en las condiciones especificadas en la fig. 5, muestran también un incremento lineal con el campo, pero de menor pendiente. Estos incrementos concuerdan, en una valoración ponderada, con el aumento de la intensidad integral obtenida por el método fotográfico.

Lo que nos permite concluir que, la presencia del campo magnético, produce un aumento de intensidad integral de la lámpara lineal con la intensidad del campo. Dependiendo el aumento para un campo determinado de las temperaturas del bulbo y reservorio, siendo este aumento mayor cuanto más elevadas sean aquellas.

Del estudio espectral de la raya  $D_1$ , se deduce, según la fig. 7, que el aumento de intensidad en función del campo, medidas en el punto máximo de las líneas de las dos componentes hiperfinas  $i_+$  e  $i_-$ , es también lineal y del mismo orden que los medidos de la intensidad integral de la misma raya. Los espectros muestran que para temperaturas del bulbo inferiores a 120 °C no se produce autoabsorción, y que para campos magnéticos que no superen los 4 KG no hay solapamiento de las rayas de las componentes hiperfinas  $i_+$  e  $i_-$ .

Podemos concluir que a bajas temperaturas, donde la emisión de la lámpara es estable, el efecto de bajos campos magnéticos permite incrementar la emisión sin menoscabo de su estabilidad. Y que a temperaturas superiores (100° a 110 °C en nuestro caso), limitadas por la aparición de la autoabsorción y donde se ha sacrificado la estabilidad en aras de una mayor emisión, el empleo de campos magnéticos suministra un método de conseguir emisiones más elevadas sin que se produzca autoabsorción.



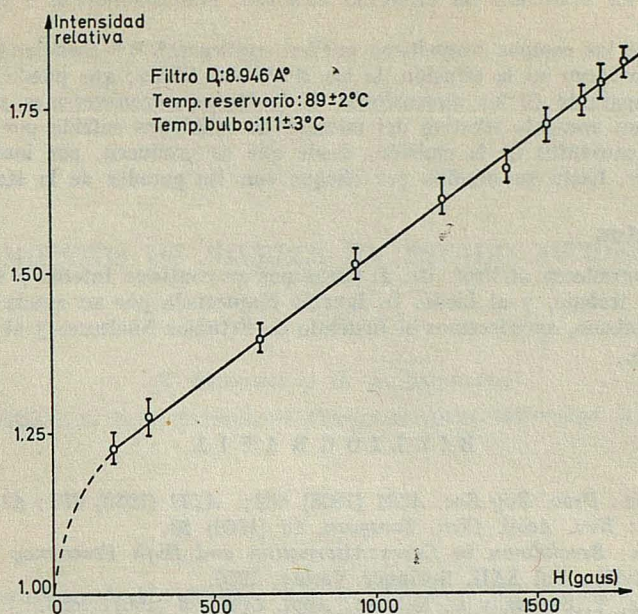


FIG. 6. — Intensidad integral de la lámpara en función del campo magnético.

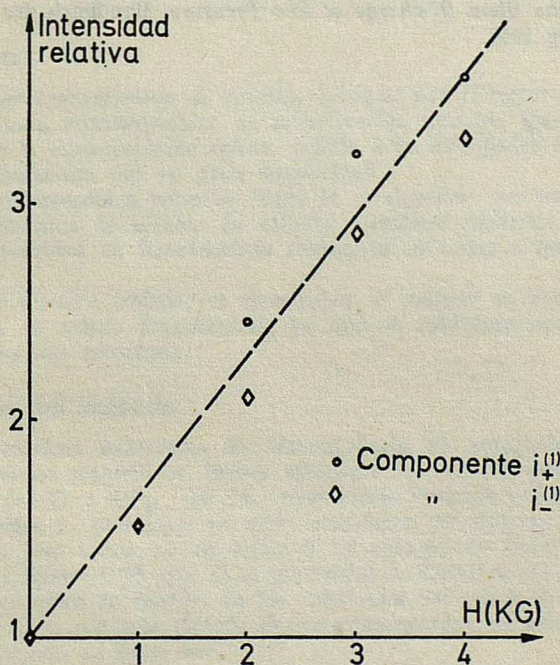


FIG. 7. — Variación, en función del campo magnético, de las intensidades  $i_+$  e  $i_-$ ; componentes hiperfinas de la raya  $D_1$ .



Este efecto de los campos magnéticos pueden explicarse<sup>6, 7, 8</sup> atendiendo a las modificaciones que producen en la difusión de los electrones libres; que puede tratarse como un incremento aparente de las dimensiones de la lámpara transversales al campo magnético, o como un aumento efectivo del número de colisiones sufrido por cada electrón con los átomos causantes de la emisión, desde que se producen, por ionización de los átomos de Argón, hasta su pérdida por choque con las paredes de la lámpara.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. J. Casas por su continuo interés y sugerencias en el curso de este trabajo, y al Licdo. D. Ignacio Negueruela por su ayuda en el estudio fotográfico. Así mismo, agradecemos al Instituto de Estudios Nucleares y al C. S. I. C. su ayuda económica.

### BIBLIOGRAFIA

1. D. A. JACKSON: *Proc. Roy Soc. A*121 (1928) 432; *A*139 (1933) 673; *A*147 (1934) 500.
2. E. BERNABEU: *Rev. Acad. Cien. Zaragoza*, 23 (1968) 29.
3. S. C. BROWN: *Breakdown in Gases: Alternating and High Frequency Fields*. Handbuch der Physik. Vol XXII. Springer Verlag, 1956.
4. W. BERDOWKI, T. SHINER y L. KRAUSE: *Appl. Optics* 6 (1967) 1683.
5. N. R. CAMPBELL y M. K. FREETH: *J. Sci. Instr.* 11 (1934) 125.
6. J. STARK: *Die electricität in Gasen*: Leipzig. Joham Ambrosiuss Barth 1902.
7. J. M. SOMERVILLE: *Tesis University of Sindey* (1952).
8. G. FRANCIS: *The Glow Discharge at low Pressure*. Handbuch der Physik. Vol. XXII Springer-Verlag 1956.



# CRUZAMIENTOS DE NIVELES EN ESTADO FUNDAMENTAL\*

POR

E. BERNABEU y M. A. REBOLLEDO

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Óptica. Universidad de Zaragoza

## Summary

The level crossings in the ground state are studied. Their detection is discussed and a method is suggested by measuring the transmitted radiation intensity in the neighbourhood of the crossing fields. The selection rules are discussed.

For the case of Tl, the level crossings are calculated and the detection method is discussed.

## I. Introducción

El estudio de los cruzamientos de niveles, iniciado por Colegrove y al.<sup>1</sup>, se revela como excelente método espectroscópico de investigación atómica, que supera a las técnicas habituales de la espectroscopia óptica, debido a su alto poder resolutivo<sup>2</sup>, y a las de espectroscopia hertziana por su gran simplicidad.

Este método espectroscópico pone en juego la producción, por un campo magnético externo, de cruzamientos de niveles de estados atómicos excitados y la considerable variación de la intensidad de fluorescencia resonante en torno a los puntos de cruzamiento.

El propósito de nuestro trabajo, es desarrollar el método de estudio de los cruzamientos de niveles en estado fundamental, ya que en este caso no son aplicables los métodos de fluorescencia resonante.

## II. Descripción del método

Siguiendo las técnicas habituales de determinación de subniveles atómicos<sup>3</sup>, bajo la influencia de campos magnéticos, hemos efectuado los cálculos para los estados fundamentales  $6^2P_{3/2}$  del Tl y  $5^2P_{3/2}$  del In, encontrando diversos puntos de cruzamiento. Análogas posibilidades se presentan en otros elementos del sistema periódico.

En el caso que nos ocupa no es aplicable el método de fluorescencia resonante, según la fórmula de BREIT<sup>4,5</sup> (1), que da la intensidad de fluorescencia resonante, pues no intervienen las diferencias de energía de los subniveles del estado fundamental; lo que imposibilita la detección por este método de los cruzamientos de niveles en ese estado.

En efecto, la fórmula de Breit es

$$I(\vec{e}_{\lambda}; \vec{e}_{\lambda'}) = C \sum_{m, m'; \mu, \mu'} \frac{f_{m\mu} f_{\mu m'} g_{m'\mu'} g_{\mu'm}}{1 - 2\pi i \tau (E_m - E_{m'})/\hbar} \quad (1)$$

\* Este trabajo se ha realizado dentro del Programa de Ayuda a la Investigación.



donde

$$f_{m\mu} = \langle m | \vec{e}_\lambda \cdot \vec{D} | \mu \rangle$$

y

$$g_{\mu'm} = \langle \mu' | \vec{e}_{\lambda'} \cdot \vec{D} | m \rangle$$

siendo  $|\mu\rangle, |\mu'\rangle, \dots; |m\rangle, |m'\rangle, \dots$  los vectores asociados a los subniveles de los estados fundamental y excitado, de energías  $E_\mu, E_{\mu'}, \dots; E_m, E_{m'}, \dots$  respectivamente, y  $\vec{e}_\lambda, \vec{e}_{\lambda'}$  los vectores polarización de las radiaciones de absorción y remisión respectivamente.

Debido a esta imposibilidad, abordamos el problema mediante el estudio de la variación de la intensidad absorbida por una asamblea de átomos, sometida a campos magnéticos iguales o próximos a los de los puntos de cruzamiento. Estas variaciones permiten determinar los valores del campo magnético en los que se presenten los cruzamientos.

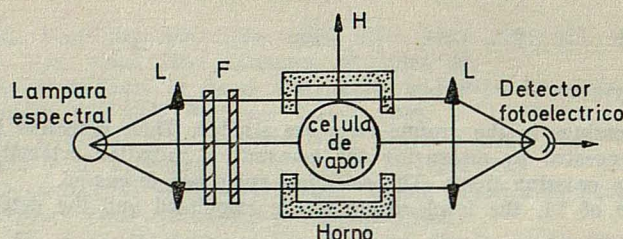


FIG. 1

Un montaje experimental para tal fin, puede ser el que se indica esquemáticamente en la fig. 1, que consiste en una célula conteniendo vapor del elemento en estudio, mantenida a una temperatura apropiada e iluminada con radiación de características adecuadas. En estas condiciones se somete la célula a un campo magnético uniforme de dirección conveniente, en cada caso, respecto a la dirección de la radiación incidente; de esta radiación, la transmitida es captada por un detector fotoeléctrico. Así puede estudiarse la absorción de radiación por la célula en función del campo magnético aplicado.

### III. Desarrollo general

Para un tratamiento riguroso del problema, es necesario un estudio de la intensidad de luz absorbida por una asamblea atómica, que como hemos indicado anteriormente, es la base de nuestro método de detección.

#### a) Estudio de la radiación absorbida

Consideremos un átomo sometido a un campo de radiación y designemos por  $|\mu\rangle, |\mu'\rangle, \dots; |m\rangle, |m'\rangle, \dots$  los estados de los subniveles magnéticos del mismo, correspondientes a los estados fundamental y excitados respectivamente. Según BARRAT y COHEN-TANNOUDJI<sup>6</sup> la evolución de la matriz densidad del estado fundamental, debida a la excitación producida por el campo de radiación viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu'} = & - \left( \frac{1}{2 T_p} + i \Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu\mu''} e^{i(E_\mu - E_{\mu''})t} \rho_{\mu''\mu'} \\ & - \left( \frac{1}{2 T_p} - i \Delta E' \right) \sum_{\mu''} A_{\mu''\mu'} e^{i(E_{\mu''} - E_\mu)t} \rho_{\mu\mu''} \end{aligned} \quad (2)$$



$$A_{\mu\mu'} = \sum_m \langle \mu | \vec{e}_\lambda \cdot \vec{D} | m \rangle \langle m | \vec{e}_\lambda \cdot \vec{D} | \mu' \rangle \quad (3)$$

$\Delta E'$  representa la autoenergía del estado fundamental, en presencia del campo de radiación, y  $\Gamma' = 1/T_p$  es proporcional a la probabilidad por unidad de tiempo de que el átomo abandone el estado fundamental por absorción de un fotón. Según la teoría de perturbaciones esta probabilidad es  $\Gamma' A_{\mu\mu}$  por lo tanto,  $1/\Gamma' A_{\mu\mu}$  se interpreta como la vida  $T_\mu$  del estado  $|\mu\rangle$ .

Para una asamblea de átomos del mismo elemento, es necesario promediar la ecuación (2) respecto a todos los átomos de la misma. Como  $T_p$  y  $\Delta E'$  dependen de la velocidad del átomo y ésta es aleatoria debido a los choques,  $\rho_{\mu\mu'}$  no tiene correlación precisa con  $(1/2 T_p \pm i \Delta E')$  y pueden calcularse sus medias separadamente.

De acuerdo con esto y teniendo presente que la intensidad instantánea de luz absorbida por la asamblea de átomos, es igual al número de átomos que abandona el estado fundamental en la unidad de tiempo  $-\sum_\mu \frac{d}{dt} \rho_{\mu\mu}$ ; se obtiene para la intensidad instantánea de absorción

$$I_A(t) = -\frac{1}{T_p} \sum_{\mu\mu'} A_{\mu\mu'} \bar{\rho}_{\mu\mu'} e^{i(E_\mu - E_{\mu'})t} \quad (4)$$

Para obtener la intensidad media por unidad de tiempo, es preciso mediar (4) temporalmente. Como los únicos términos dependientes del tiempo son aquellos en los que intervienen las coherencias  $\bar{\rho}_{\mu\mu'}$ , integraremos cada uno de dichos términos desde el instante  $t_0 = 0$  al de duración de la coherencia  $t = \bar{T}_{\mu\mu'}$  que viene definido por

$$\frac{1}{\bar{T}_{\mu\mu'}} = \frac{1}{2 T_p} (A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'})$$

La intensidad media de absorción por unidad de tiempo viene dada, por consiguiente, por

$$I_A = \sum_\mu \frac{1}{\bar{T}_\mu} \bar{\rho}_{\mu\mu} + \sum_{\mu < \mu'} \frac{4 A_{\mu\mu'} \bar{\rho}_{\mu\mu'}}{A_{\mu\mu} + A_{\mu'\mu'}} \times \frac{1}{\bar{T}_{\mu\mu'}} \frac{\sin[(E_\mu - E_{\mu'}) \bar{T}_{\mu\mu'}]}{(E_\mu - E_{\mu'}) \bar{T}_{\mu\mu'}} \quad (5)$$

## b) Detección de los cruzamientos

Spongamos el caso más simple de un átomo cuyo estado fundamental se desdobla, bajo la influencia del campo magnético, en dos subniveles  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  que se cruzan y cuyo estado excitado consta de un sólo subnivel  $|c\rangle$ , ligado a los  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  mediante una transición dipolar eléctrica (ver fig. 2).

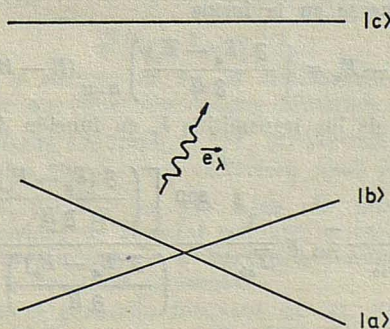


FIG. 2



Según (5), la intensidad de radiación absorbida por una asamblea de tales átomos es

$$I_A = I_{AP} + I_{AC} \quad (6)$$

siendo

$$I_{AP} = \frac{1}{\bar{T}_a} \rho_{aa} + \frac{1}{\bar{T}_b} \rho_{bb} \quad (7)$$

$$I_{AC} = \frac{4 A_{ab}}{A_{aa} + A_{bb}} \rho_{ba} \times \frac{1}{\bar{T}_{ab}} \frac{\text{sen} [(E_a - E_b) \bar{T}_{ab}]}{(E_a - E_b) \bar{T}_{ab}} \quad (8)$$

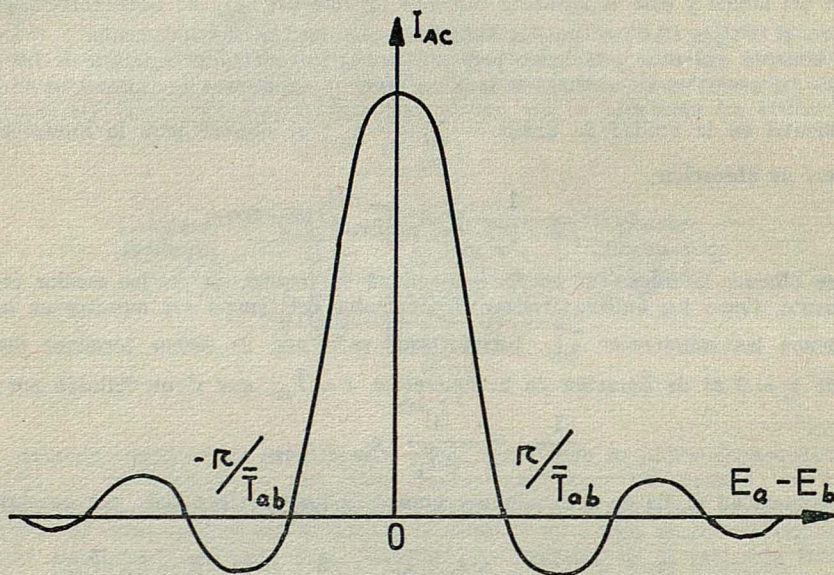


FIG. 3

$I_{AP}$  es un término que no depende de la diferencia de energías de los subniveles  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$ , mientras que  $I_{AC}$  depende explícitamente de dicha diferencia. Este último término, representado en función de las diferencias de energía  $E_a - E_b$ , es de la forma indicada en la fig. 3; según se ve  $I_{AC}$  presenta un máximo muy acusado para  $E_a \simeq E_b$ , lo que permite detectar con precisión el punto de cruzamiento.

La diferencia de energías  $E_a - E_b$  depende del campo magnético, y entorno al punto de cruzamiento, puede ponerse en la forma

$$E_a - E_b = \left( \frac{\partial (E_a - E_b)}{\partial H} \right)_{H=H_0} (H - H_0) \quad (9)$$

por lo tanto la intensidad de luz transmitida  $I_T$  en función del campo magnético viene dada por

$$I_T = I_0 - I_{AP} - \frac{4 A_{ab}}{A_{aa} + A_{bb}} \rho_{ab} \times \frac{1}{\bar{T}_{ab}} \frac{\text{sen} \left[ \left( \frac{\partial (E_a - E_b)}{\partial H} \right)_{H_0} (H - H_0) \bar{T}_{ab} \right]}{\left( \frac{\partial (E_a - E_b)}{\partial H} \right)_{H_0} (H - H_0) \bar{T}_{ab}} \quad (10)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de radiación que incide sobre la célula.



# CRUZAMIENTOS DE NIVELES EN ESTADO FUNDAMENTAL

Por lo que la señal detectada en función del campo magnético será de la forma que se muestra en la fig. 4.

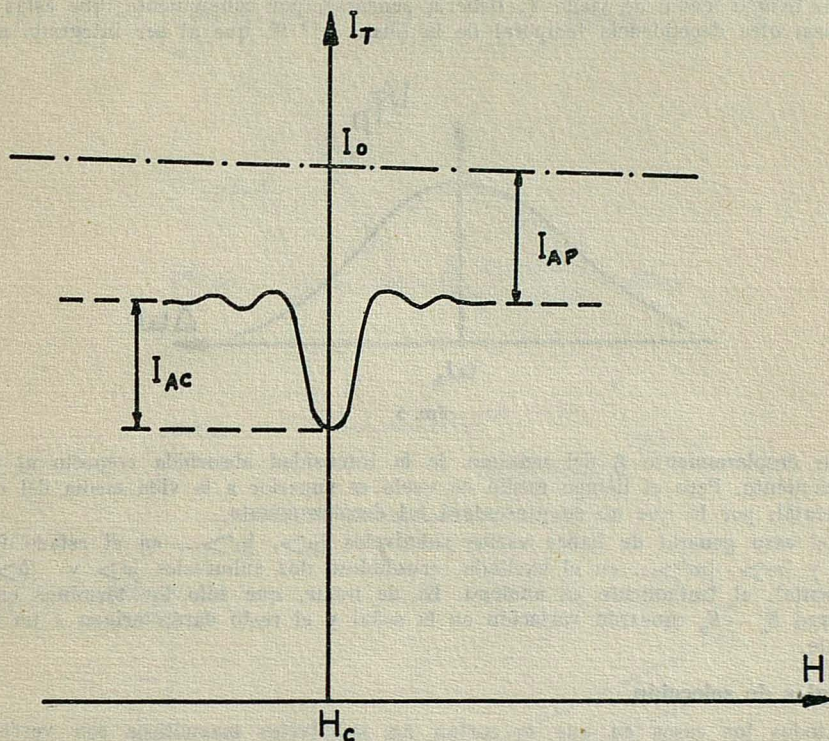


FIG. 4

De donde se concluye que, para valores del campo magnético próximos al de cruzamiento ( $H_c$ ), la señal correspondiente a la luz transmitida presentará un mínimo acusado, permitiendo determinar con precisión el valor del campo de cruzamiento.

Las vidas medias  $1/\bar{T}_a$ ,  $1/\bar{T}_b$ , y el tiempo de coherencia  $1/\bar{T}_{ab}$  —y por lo tanto  $I_{AP}$ ,  $I_{AC}$ — son directamente proporcionales a la intensidad incidente  $I_0$ .

Si bien el contraste de la señal detectada, que viene dado por

$$\gamma = \frac{I_{AC}}{2(I_0 - I_{AP} - \frac{1}{2}I_{AC})} \quad (11)$$

no varía con  $I_0$ , la altura y anchura de  $I_{AC}$  es directamente proporcional a  $I_0$ . Esta propiedad permite conseguir una detección óptima, ajustando convenientemente  $I_0$ .

Por otro lado, las expresiones analíticas de  $1/\bar{T}_p$  (6) nos indican que éste varía con la frecuencia de la misma forma que la raya excitadora como indica la fig. 5. Análogamente ocurre con  $1/\bar{T}_a$ ,  $1/\bar{T}_b$  y  $1/\bar{T}_{ab}$ , ya que éstos son proporcionales a aquél. De esto, se infiere que la intensidad de la señal con que se aprecie el fenómeno de cruzamiento dependerá de la proximidad de la frecuencia resonante de absorción con el centro,  $\omega_0$ , de la raya de la radiación incidente.

Al obtener (5) mediante el promedio temporal de (4), hemos considerado que el único factor que dependía del tiempo era  $e^{i(E\mu - E'\mu')t}$ . No obstante, como los átomos



están encerrados en una célula, ocurrirán colisiones átomo-átomo y átomo-pared, introduciendo una fase (método de los desplazamientos de fase) en la coherencia, al cabo del tiempo medio de vuelo  $T$ . Debería pensarse, por consiguiente, que estas fases introducen otra dependencia temporal de la forma  $e^{i\delta t/T}$ , que al ser integrada produ-

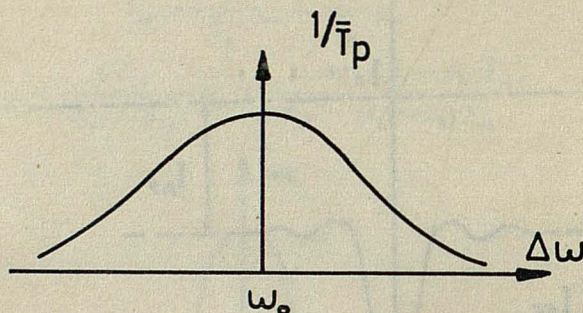


FIG. 5

ciría un desplazamiento  $\delta$  del máximo de la intensidad absorbida respecto al punto de cruzamiento. Pero el tiempo medio de vuelo es superior a la vida media del estado fundamental, por lo que no se presentará tal desplazamiento.

En el caso general de haber varios subniveles  $|\mu\rangle, |\mu'\rangle \dots$  en el estado fundamental y  $|m\rangle, |m'\rangle \dots$  en el excitado, cruzándose dos subniveles  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  del fundamental, el tratamiento es análogo. Es de notar, que sólo los términos en que intervenga  $E_a - E_b$  causarán variación en la señal y el resto darán origen a un fondo constante.

### c) Reglas de selección

No todos los casos en que se cortan los subniveles magnéticos son verdaderos cruzamientos, sino que existen reglas de selección para los mismos.

Así, aplicando el teorema de Wigner-Eckart a la expresión de  $A_{\mu\mu'}$ , dada por (3) y teniendo en cuenta las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan, se encuentra que para poder detectar los cruzamientos, los estados  $|\mu\rangle, |\mu'\rangle$  que se cortan deben verificar

$$0 \leq |M_\mu - M_{\mu'}| \leq 2$$

siendo  $M_\mu, M_{\mu'}$  la tercera componente del momento angular total de los estados  $|\mu\rangle, |\mu'\rangle$  respectivamente.

Sin embargo,  $|M_\mu - M_{\mu'}| = 0$  queda excluido, ya que la radiación absorbida en este caso, es únicamente de polarización  $\pi, \sigma_+$  ó  $\sigma_-$  que, según COHEN-TANNOUDJI<sup>7</sup>, no será capaz, por tratarse de una polarización pura, de introducir coherencia; anulándose, por ello, el término que daba origen a la detección del cruzamiento.

## IV. Aplicación al caso del estado $6^2P_{3/2}$ del talio

De acuerdo con todo el tratamiento expuesto en los apartados anteriores, podemos ceñirnos al caso de los cruzamientos de nivel en el estado  $6^2P_{3/2}$  del Tl, para mostrar como puede abordarse el problema en un caso concreto.

El momento angular nuclear del Tl, es  $I = 1/2$ , para sus dos isótopos estables ( $Tl^{203}, Tl^{205}$ ). En la fig. 6 se muestra parte de la estructura hiperfina del mismo<sup>8</sup>, despreciando el efecto isotópico que es del orden de un 1 %.

En la fig. 7 mostramos el desdoblamiento de los niveles hiperfinos, bajo la influencia de un campo magnético, así como los puntos de cruzamiento, para el estado funda-



# CRUZAMIENTOS DE NIVELES EN ESTADO FUNDAMENTAL

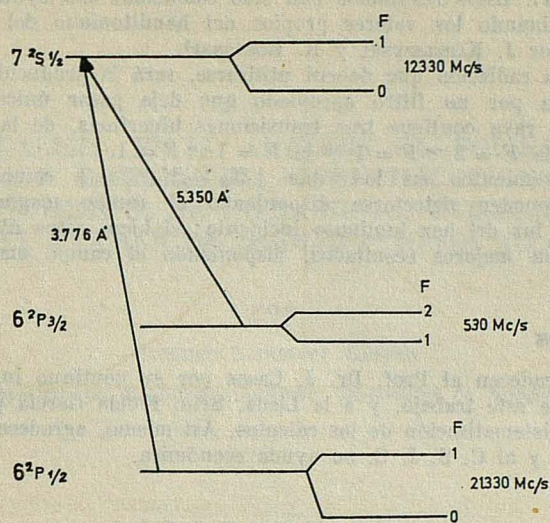


FIG. 6. — Estructura hiperfina del Tl.

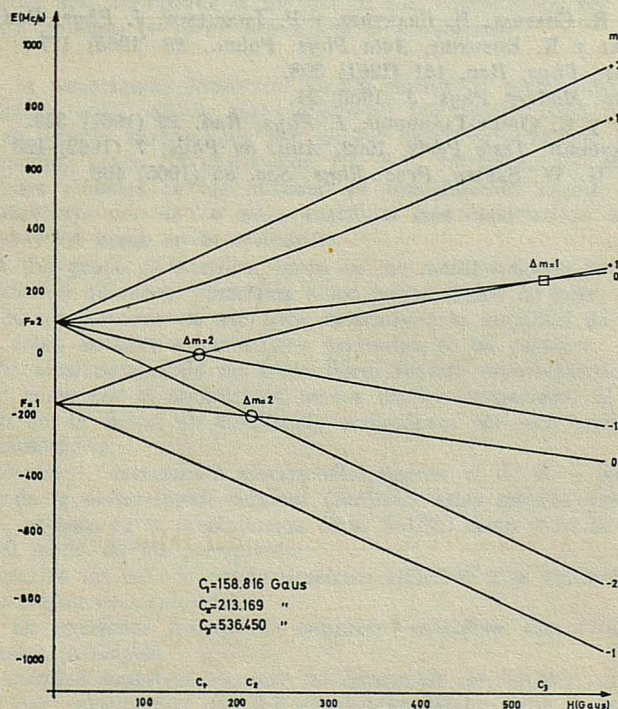


FIG. 7. — Desdoblamiento de la estructura hiperfina del estado  $6^2P_{3/2}$  de Tl por un campo magnético.



mental  $6^2P_{3/2}$  del Tl. Estos resultados han sido calculados con ayuda de un ordenador electrónico, determinando los valores propios del hamiltoniano del sistema, siguiendo el método usado por J. KAPELEWSKI y K. ROSISNKI<sup>3</sup>.

En este caso, la radiación que deberá utilizarse, será la producida por una lámpara de Tl, seleccionada por un filtro apropiado que deje pasar únicamente la raya de  $\lambda \simeq 5.350 \text{ \AA}$ . Esta raya contiene tres transiciones hiperfinas, de las cuales son útiles para la detección la  $F = 2 \rightarrow F = 1$  y la  $F = 1 \rightarrow F = 1$ .

Tanto los cruzamientos en los que  $|M_\mu - M_{\mu'}| = 1$  como aquellos en que  $|M_\mu - M_{\mu'}| = 2$  pueden detectarse disponiendo el campo magnético en dirección perpendicular a la luz del haz luminoso incidente; si bien, estos últimos, pueden también detectarse, con mejores resultados, disponiendo el campo magnético paralelo al haz incidente.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. J. Casas por su continuo interés y sugerencias en el transcurso de este trabajo, y a la Licda. Srta. Fidela García por su ayuda en la puesta a punto y sistematización de los cálculos. Así mismo, agradecemos al Instituto de Estudios Nucleares y al C. S. I. C. su ayuda económica.

### BIBLIOGRAFIA

1. F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS y R. H. SANDS, *Phys. Rev. Letters*, **3** (1959) 420.
2. J. BROCHARD, R. CHABBAL, H. CHANTREL y P. JACQUINOT, *J. Phys. Rad.* **18** (1957) 596.
3. J. KAPELEWSKI y K. ROSISNKI, *Acta Phys. Polon.*, **28** (1965) 177.
4. P. A. FRANKEN, *Phys. Rev.* **121** (1961) 508.
5. G. BREIT, *Rev. Modern Phys.* **5** (1933) 91.
6. J. P. BARRAT y C. COHEN-TANNOUDJI, *J. Phys. Rad.* **22** (1961) 329.
7. C. COHEN-TANNOUDJI, *Tesis Paris*, 1962, *Ann. de Phys.* **7** (1962) 423 y 469.
8. W. GOUGH y G. W. SERIES, *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 469.



# LA ELECTRODIALISIS EN EL ANALISIS DE POLISACARIDOS CON MODIFICACION CARBOXILICA. IDENTIFICACION MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRARROJO. UTILIDAD DE AMBAS TECNICAS EN EL EXAMEN DE MODIFICACIONES NO CARBOXILICAS

P O R

PASCUAL LAHUERTA CASAUS

Departamento de Química Analítica. Universidad de Zaragoza

## Summary

A new method of determination of the degree of carboxylic substitution on polysaccharides by electrodialysis in aqueous media is described.

The possibilities and limitations of the use of I.R. spectroscopy for the identification of the carboxylic function in these derivatives is considered.

Es evidente la importancia industrial de los derivados carboxílicos de hidratos de carbono poliméricos tanto nativos como obtenidos por modificación química.

El número de grupos carboxílicos por unidad anhidroglucosídica, o como se denomina corrientemente, grado de sustitución (G. S.), determina una marcada influencia en las propiedades globales de los mismos. El conocimiento exacto de este nivel de modificación, constituye uno de los datos analíticos más importantes, si no el que más, tanto en la producción como en la aplicación.

La presencia del grupo carboxílico, tanto en las modificaciones nativas como en las obtenidas por medios químicos, comunica a los polisacáridos de base, carácter de ácido débil. Muchos de los métodos en uso para determinar la amplitud de este nivel carboxílico o G. S., están basados en principios derivados de tal carácter.

La valoración alcalimétrica de un ácido libre, resulta especialmente atractiva, tanto por su sencillez como por la simplicidad de los medios requeridos. El tiempo invertido en la valoración del G. S. en un modificado carboxílico, por este camino, representa la parte menos satisfactoria.

BROWN y HOUGHTON<sup>1</sup>, determinan electrométricamente el G. S. a partir de la forma ácida *depurada* de la carboximetil celulosa (NaCMC). Otro método desarrollado por los mismos autores, se basa en la precipitación de la NaCMC como sales de cobre o aluminio y valoración del metal en los precipitados.

SCHMIDT<sup>2</sup>, describe un método conductimétrico aplicable a la determinación del G. S. en productos previamente *depurados*.

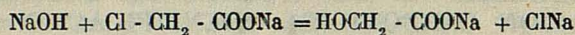
EYLER<sup>3</sup>, en un excelente trabajo de conjunto, establece una crítica experimental, basándose en estos principios.

Este autor examina muestras técnicas no depuradas de NaCMC por volumetría conductométrica y por colorimetría con 2,7 dihidroxinaftaleno, tras la excisión del grupo carboximetil en forma de ácido glicólico. Este método fue inicialmente introducido por FEIGL<sup>4</sup> y CALKINS<sup>5</sup>.



Los resultados, según EYLER<sup>3</sup>, permiten adaptar estas técnicas a la determinación cuantitativa de la NaCMC en mezcla con otros materiales, siempre que previamente se conozca su G. S., pero en ningún caso constituyen métodos para determinar dicho G. S.

Este autor previene sobre la interferencia que en ambos métodos, crea la presencia de glicolato sódico. Esta impureza se origina en cualquier tipo de polisacárido carboximetil derivado sintético, por un proceso secundario del que da idea la siguiente reacción y que tiene lugar paralelamente al proceso de elaboración.



SACURADA<sup>6</sup>, propone tres métodos aplicables a ácidos o sales alcalinas de NaCMC, pero siempre en muestras depuradas. En uno de ellos, se valora el material por volumetría o conductometría de la forma ácida. Otro es aplicable a la sal sódica calcinada. El tercero valora potenciométricamente la forma ácida.

HERRERA<sup>7</sup>, presenta un acertado resumen de estos métodos adaptándolos al control industrial de producción de NaCMC utilizando exclusivamente muestras depuradas. Un ábaco facilita el cálculo del G. S. a partir de los datos analíticos.

La determinación correcta del G. S. en un polisacárido con modificación carboxílica, exige la separación de la forma ácida o de la sal sódica, ambas correctamente depuradas, si la determinación debe llevarse a cabo en ausencia de supuestos.

El autor del presente trabajo, durante tiempo en contacto con este tipo de determinaciones aplicadas a derivados de polisacáridos diversos, entiende que el problema no reside en la elección de un método particular de valoración del contenido carboxílico en el polisacárido previamente depurado, sino más bien en la adopción de un método de depuración más lógico.

EYLER<sup>3</sup>, describe minuciosamente una determinación convencional del G. S. en NaCMC para un material técnico. La operación, en la forma descrita por este autor, requiere aproximadamente 24 horas, no de trabajo continuado pero sí de espera. Entendemos que con un criterio exigente, es normal este consumo de tiempo.

Téngase presente que, tanto la conversión de la forma sódica como la eliminación de las impurezas que acompañan al producto técnico, se lleva a cabo en un medio heterogéneo hidroalcohólico, que para G. S. elevados o siempre que nos hallemos frente a un material desconocido, no debe estar por debajo de 80 % en volumen. Esto explica en parte la lentitud del método de depuración por lavado alcohólico.

### La electrodiálisis aplicada a la depuración de polisacáridos con modificación carboxílica y su extensión a otros tipos de modificación

Aún cuando el objeto de la presente memoria sea la intención de aligerar el método analítico en la valoración de polisacáridos con modificación aniónica, particularmente carboxílica, la atención prestada por quien presenta este resumen, tanto en la producción como en el control analítico de modificaciones no carboxílicas, pretende justificar la mención especial que de ellas se hace. La depuración previa de un derivado en examen, es un paso obligado anterior a la valoración funcional, cualquiera que sea la naturaleza química del sustituyente.

La actitud de los polisacáridos modificados químicamente, frente a la diálisis, depende como es lógico, del tipo de sustituyente introducido o ya existente en estado nativo. La modificación carboxílica se comporta igual, tanto si se trata de derivados natos como de materiales obtenidos por síntesis.

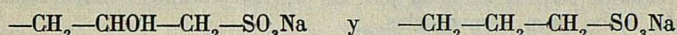
Como polisacáridos carboxilados naturales, se ha examinado el alginato de sodio. Entre las modificaciones químicas, la NaCMC junto a otros materiales con modificación carboxílica, no ionógena, catiónica o aniónica de tipo carboxi, obtenidos en el laboratorio según técnicas convencionales o por métodos no descritos hasta el momento según el conocimiento del autor de la presente memoria.



El ácido alginico es una goma carboxilada natural, formada por cadenas poli-D, manurónicas con uniones glucosídicas 1,4. La magnitud de dichas cadenas determina el grado de polimerización y es el responsable de la viscosidad de las soluciones acuosas de sus sales alcalinas. El G. S. se considera igual a la unidad. Un sustituyente  $\text{—COONa}$  por cada anillo glucosídico.

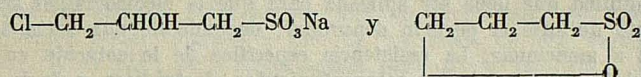
Su estructura lineal es muy semejante a la de la celulosa. Corresponde, teóricamente por supuesto, a la conversión en función carboxi, de un grupo alcoholico en la molécula de polisacárido. La extensión de estos trabajos a modificaciones carboxílicas no celulósicas, se refiere particularmente a gomas vegetales y almidones nativos.

Dos modificaciones aniónicas no carboxílicas con los sustituyentes:



fueron examinados en la electrodialisis y referido su comportamiento a la modificación carboxílica a fin de establecer las oportunas diferencias.

Los agentes modificadores fueron:



El primero de estos reactivos fue preparado en el laboratorio a partir de la epíclorhidrina glicérica y el bisulfito de sodio. El segundo, 1,3-propansulfona, es un producto comercial.

También se obtuvieron, con la finalidad de comprobar el método de depuración que se sugiere, derivados metoxilados, oxietilenados y materiales de estructura catiónica. Cada uno de estos materiales se comportó en la depuración previa, de acuerdo con lo previsto.

### Fundamento del método

Si consideramos que un carboxiderivado comercial es normalmente una mezcla física de sales alcalinas diversas, entre las que figura la de un ión polimérico no dializable, cabrá esperar un cambio en la composición del sistema sometiendo una solución acuosa de dicha mezcla al efecto de una dialisis ordinaria.

Como es bien sabido, introduciendo la solución que debemos depurar de iones accesorios, dentro de un saco de colodión o pergamino y sumergiéndolo en agua destilada, las sales dializables pasarán en parte al exterior, hasta igualar la presión osmótica a ambos lados de la membrana. Si además de renovar constantemente el agua exterior establecemos un potencial eléctrico entre ambas zonas, podremos acelerar el transporte iónico hasta alcanzar un ritmo de utilidad práctica a los fines de depuración.

Consideremos una sal,  $\text{ClNa}$  por ejemplo. Introduzcamos dos electrodos en la solución y cerremos el circuito con un generador de corriente continua. Los iones serán guiados respectivamente,  $\text{Na}^+$  al cátodo,  $\text{Cl}^-$  al ánodo. En el cátodo se iniciará la descarga de hidrógeno, consecuencia de su potencial de descarga 0,5 V. inferior al potencial de separación del  $\text{Na}^+$ . En forma análoga,  $\text{HO}^-$  se descarga preferentemente al  $\text{Cl}^-$  en las condiciones experimentales elegidas.

Una acumulación de iones  $\text{HO}^-$  en la zona catódica determina una elevación del pH., en tanto en las proximidades del ánodo el efecto es opuesto.

Si no existen barreras en la solución que se electrodializa, la difusión y mezcla de los productos engendrados en ambos electrodos determina como resultado global la electrolisis del agua. Dificultando la difusión por medio de una membrana semipermeable y siendo el transporte iónico por efecto del potencial exterior, superior a la difusión consecuencia del gradiente de concentración, tendrá lugar una acumulación de iones  $\text{HO}^-$  y  $\text{Na}^+$  en el cátodo y de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$  en el ánodo.



Remplazando esta barrera de una sola membrana por un compartimiento formado por dos membranas semipermeables, en cuyo interior se encuentra la solución de  $\text{ClNa}$ , el proceso será el mismo descrito anteriormente si bien la difusión y mezcla se dificulta todavía más. Retirando continuamente los productos anódico y catódico, la eliminación del  $\text{ClNa}$  del compartimiento central será completa y el tiempo invertido en esta separación, una fracción del requerido en una diálisis ordinaria para conseguir el mismo efecto.

Cuando juntamente con el  $\text{ClNa}$  existe en la misma solución una sal de un derivado carboxílico cuyo anión no es dializable, el desarrollo será el mismo en lo que respecta a la eliminación de sales dializables,  $\text{ClNa}$  en este ejemplo, pero el anión coloidal quedará retenido en la cámara central formada por las dos membranas semipermeables, a causa del impedimento físico para atravesarlas.

La velocidad con que tenga lugar la eliminación salina, es una consecuencia de la intensidad en el circuito de electrodiálisis, la que a su vez es función del potencial exterior aplicado. En la práctica esta velocidad tiene una limitación impuesta mas bien por razones constructivas en el dializador mismo.

La tensión mínima que debe ser aplicada para que la electrodiálisis transcurra a un ritmo conveniente durante el período depurador, depende de una serie de factores que nos limitaremos a mencionar. La resistencia específica de la solución en examen, concentración en soluto, espesor de los compartimientos electródicos y de la propia cámara de diálisis, son circunstancias que deben tenerse en cuenta.

A partir de unas dimensiones determinadas en el dializador, no queda otra variable a nuestra disposición que la concentración, supuesto un determinado problema.

La sencilla situación descrita, considera únicamente los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y el ión carboxílico polímero al que denominaremos en lo sucesivo  $\text{R}-\text{COO}^-$ . Consideremos el caso en que la electrodiálisis se aplica a una solución conteniendo moléculas no polares, al menos consideradas en el concepto eléctrico clásico. Tal es el caso de los azúcares, alcoholes mono y polivalentes, polioxietilenderivados, cuyas soluciones presentan un estado de aglomeración molecular. Si esto ocurre, el transporte tendrá lugar por un lento proceso de difusión y electrosmosis.

Macromoléculas no polares tales como gomas vegetales, almidones, oxietilen y oxipropilenderivados de celulosa, etc., y en general polisacáridos sometidos a un tratamiento solubilizante de carácter ni ionógeno, serán retenidos en la cámara de electrodiálisis como consecuencia de su tamaño micelar, en la imposibilidad mecánica de atravesar la membrana.

El sentido y velocidad de transporte del ión carboxílico no dializable,  $\text{R}-\text{COO}^-$ , solicitado por el campo electrostático, determina un lento desplazamiento anódico y una elevación de viscosidad en la cara anterior de la membrana anódica que puede apreciarse a simple vista.

Para mantener la intensidad en un valor inicial constante y compensar el aumento de resistencia debido al empobrecimiento salino y al impedimento descrito anteriormente, bastaría con aumentar el potencial exterior, si bien se comprende que este no es un sistema recomendable.

A fin de contrarrestar en posible las consecuencias del aumento de concentración anódica producido en la electroforesis del ión  $\text{R}-\text{COO}^-$ , resulta útil uniformizar la fase desplazada para evitar un aumento excesivo de la resistencia óhmica en el circuito. La forma más sencilla es la agitación mecánica, no siempre posible por limitaciones geométricas en el dializador. Cuando este método no pueda aplicarse, se recurre a otros artificios, tal como el insuflar aire o un gas apropiado, previa desconexión del sistema eléctrico como medida de seguridad personal.

La relativa acumulación anódica que de todos modos se produce, es normalmente bien soportada en un circuito alimentado por 220/250 V. en el período de simple eliminación salina. Una vez eliminadas las sales dializables que acompañan a la solución del producto técnico, la intensidad, para tensiones comprendidas dentro de estos límites es tan baja que el proceso prácticamente se interrumpe.



Examinando el dializado, se comprueba analíticamente la ausencia de sales dializables y el agua que abandona los compartimientos anódico y catódico, presenta el pH. y resistencia específica idénticos que el agua que los alimenta.

Hidróxidos, carbonatos y otros componentes de reacción alcalina que eventualmente pudieran estar presentes en la solución examinada, han sido totalmente eliminados, dado que la solución coloidal resultante, o el líquido que acompaña al floculado, muestra un pH, que difícilmente es mayor de 5 y a menudo aún más bajo.

De acuerdo con estos resultados, debemos establecer que, dentro del cuadro de materiales carboxílicos examinados, aun a tensiones relativamente bajas como las indicadas, el proceso ha ido más adelante que lo que indica el término, *eliminación salina*.

A partir de este momento, elevando la tensión exterior de manera que se mantenga una intensidad del orden de 50/100 mA. vemos que, mientras en la cámara anódica no se produce variación sensible de pH. respecto al agua destilada que la atraviesa, la catódica sube a valores de pH. del orden de 10/12.

Ello está de acuerdo con la conclusiones de Donnan en su trabajo clásico "Descomposición hidrolítica de sales no dializables, por medio de una membrana"<sup>8</sup>.

Consideremos un sistema formado por una sal hidrilizable  $R-COONa$ , en solución acuosa. Coloquemos dicha solución a uno de los lados de una membrana, permeable a los iones  $Na^+$ ,  $H^+$  y  $HO^-$ , pero impermeable para el ión  $R-COO^-$ . Al otro lado coloquemos agua destilada. Tendremos:

Estado inicial		Estado de equilibrio	
(1)	(2)	(1)	(2)
$Na^+$		$H^+$	$Na^+$
$R-COO^-$	$H_2O$	$R-COO^-$	$HO^-$

El sodio  $Na^+$ , pasa de (1) a (2) para alcanzar el estado de equilibrio, lo que solo es factible cuando simultáneamente emigren iones  $HO^-$  de (1) a (2). En otros términos, la solución (1) en el estado de equilibrio, se volverá ácida.

El razonamiento anterior fue establecido por Donnan independientemente de todo potencial exterior. Este no interviene sino a efectos de acelerar un proceso que de todas formas tendría lugar. La utilidad del mismo en la electrodialisis se traduce en la perturbación del equilibrio. Mediante un montaje adecuado, se suprime por barrido con agua de las cámaras, el componente iónico dializable, en este caso  $Na^+$  y  $HO^-$ .

La medida en que la solución (1) se acidulce alcanzado el equilibrio, dependerá en todo caso, de la capacidad hidrolítica de la sal  $R-COONa$ , de su constante de disociación y muy especialmente de la mayor o menor solubilidad en agua de la forma ácida  $R-COOH$ .

Si la constante de disociación de  $R-COONa$  es poco elevada, caso general de los derivados carboxílicos que consideramos y la solubilidad del ácido  $R-COOH$  es baja, cosa que no siempre ocurre, el proceso tendrá lugar en una mayor extensión.

Al final, como era de esperar, se alcanzará siempre un equilibrio. Si éste se ve perturbado por la contribución de un potencial exterior y la ayuda de un barrido electrolítico simultáneo, el proceso tiene lugar con mayor velocidad alcanzando un grado cuantitativo en orden a la conversión de  $R-COONa$  en  $R-COOH$ .

La comprobación de estas ideas se llevó a cabo sometiendo a electrodialisis una serie de derivados carboxílicos nativos, industriales o preparados expresamente en el laboratorio.

La concentración de las soluciones examinadas se mantuvo dentro de los límites impuestos por la viscosidad, grado de impurezas salinas y nivel de modificación carboxílica, como factores esenciales.

La viscosidad intrínseca de las soluciones que deben ser depuradas por electrodialisis, es una circunstancia limitativa de la concentración por razones puramente físicas, pero el contenido en sales dializables y el G. S. carboxílico regulan el tiempo invertido en el proceso de conversión.



El equipo de diálisis utilizado por nosotros en el desarrollo del presente trabajo, es un modelo convencional que no permite agitación mecánica. Esta circunstancia no ha supuesto limitación alguna para el desarrollo experimental de las ideas expuestas anteriormente.

Dos electrodos de grafito de 100 m. m. de diámetro, tres cámaras constituidas respectivamente por los compartimentos cátodo/membrana-membrana/membrana-membrana/ánodo, constituyen los elementos fundamentales del electrodializador. El material con que el instrumento está construido es plexiglás y su transparencia permite seguir cómodamente los cambios de estructura experimentados por la solución en examen.

Los esquemas que se acompañan, pueden ser utilizados con fines constructivos ya que de cualquier modo su ejecución no implica mayores dificultades. Más pormenores sobre el funcionamiento del instrumento en sí y en relación con los diferentes materiales sometidos a exámen, se hallarán en la parte descriptiva, al final del comentario teórico que estamos desarrollando.

Con una separación electródica tan elevada, 20 mm. se comprende que la resistencia interna al final del período de eliminación salina, sea ya importante. La calefacción producida por el paso de una corriente, que al final de la operación es del orden de 800/1.000 V., debe ser disipada por un arrastre bastante rápido de agua, lo que no constituye precisamente una ventaja. Una superación de este dispositivo ha sido desarrollada recientemente por la firma Shandon Scientific. Con un espacio muy reducido electrodo/membrana, una corriente de agua relativamente lenta determina un barrido eficaz y una satisfactoria refrigeración.

Con nuestros medios, hemos comprobado que la tensión exterior necesaria durante el proceso de eliminación salina, en una serie amplia de derivados carboxílicos comerciales, en soluciones comprendidas entre el 0,5/1% es del orden de 10/15 V. en sus comienzos.

Se puede establecer que, para todos y cada uno de los materiales examinados, tras lo eliminación de carbonatos, glicolatos, sulfatos, cloruros, etc. elevando la tensión exterior progresivamente, el grupo carboxilato  $\text{—COONa}$ , se transforma en el correspondiente ácido libre,  $\text{—COOH}$ , con velocidad que depende de las características del material en examen y por supuesto de las condiciones experimentales.

El método de conversión someramente expuesto, aplicado a cuantos derivados carboxílicos de interés técnico objeto de este examen, ofreció siempre resultados reproducibles.

La tensión final media para hacer cuantitativa esta conversión es de 500/700 V. y en los casos más favorables 250/300 V.

Los valores analíticos suministrados por este método, concuerdan favorablemente con los obtenidos en el método tradicional de acidificación y depuración sucesiva en medio alcohólico e igualmente con la valoración alcalimétrica de las cenizas procedentes de calcinar la sal sódica  $\text{R—COONa}$ , previamente depurada a fondo por lavados alcohólicos.

La intensidad en el circuito de electrodialisis gobierna la velocidad de conversión de la forma salina  $\text{R—COONa}$  en la ácida  $\text{R—COOH}$ . El límite a dicha intensidad lo impone la capacidad de refrigeración de la célula de electrodialisis en condiciones operatorias normales, esto es, sin recurrir a un barrido electródico exagerado. En nuestro caso y con los medios instrumentales disponibles, se estableció en 100/150 m. A. en el ciclo depurador y 50/100 m. A. en la conversión de  $\text{—COONa}$  en  $\text{—COOH}$ .

De una forma muy general hemos resumido el efecto que la electrodialisis produce en derivados carboxílicos poliméricos. Puntualizando más, diremos que estos efectos son trasladables, tanto a derivados carboxílicos nativos como a los obtenidos por modificación química de un polisacárido, cualquiera que sea su estructura.

A la vista de estos resultados, podremos aplicar la electrodialisis con fines analíticos, tanto en la eliminación de impurezas salinas como en la conversión del  $\text{R—COONa}$  en  $\text{R—COOH}$  directamente valorable.



## LA ELECTRODIALISIS EN EL ANALISIS DE POLISACARIDOS CON MODIFICACION CARBOXILICA

Comencemos con una revisión cualitativa del proceso descrito, aplicado a una gama de materiales que incluye prácticamente todos los derivados carboxílicos de utilidad comercial.

A efectos comparativos se incluyen modificaciones aniónicas de carácter no carboxílico y derivados de polisacáridos, con modificaciones químicas de carácter no ionógeno. Ello nos permitirá confirmar lo establecido al tratar del comportamiento frente a la electro-dialisis de macromoléculas de carácter no polar.

### Material núm. 1

ALGINATO DE SODIO. CONCENTR/ 0,5 %.

Origen de la modificación: *Carboxiderivado nativo.*

Estructura:  $R-COONa$ .

pH. de la solución antes de la diálisis ... ..	9,50
pH. de la solución después de la diálisis ... ..	3,95

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Intenso floculado anódico. pH. del gel ... ..	2,25
Tensión final para la conversión ... ..	350 V.

### Material núm. 2

CARBOXIMETIL CELULOSA. CONCENTR/ 1 %

Origen de la modificación: *Química.*

Estructura:  $R-O-CH_2-COONa$ .

pH. de la solución antes de la diálisis ... ..	9,20
pH. de la solución después de la diálisis ... ..	3,95

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Intenso floculado anódico. pH. del gel ... ..	2,35
Tensión final para conversión ... ..	450 V.

### Material núm. 3

GOMA VEGETAL CARBOXIMETILADA. CONCENTR/ 1 %

Origen de la modificación: *Química.*

Estructura:  $R-O-CH_2-COONa$

pH. de la solución antes de la diálisis ... ..	8,40
pH. de la solución después de la diálisis ... ..	2,70

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Incremento de viscosidad en la zona anódica. Ningún floculado.

pH. de la proximidad anódica ... ..	1,50
Tensión final para la conversión ... ..	800 V.

### Material núm. 4

GOMA VEGETAL MODIFICADA. CONCENTR/ 1 %

Origen de la modificación: *Modificación química.*

Estructura:  $R-O-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3Na$ .

pH. antes de la diálisis ... ..	8,85
pH. después de la diálisis ... ..	2,00



*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Notorio aumento de viscosidad en la mitad anódica. *Ningún floculado.*

pH. de la proximidad anódica ... ..	1,50
Tensión final para la conversión ... ..	800 V.

#### Material núm. 5

GOMA VEGETAL MODIFICADA. CONCENTR/ 1 %

Origen de la modificación: *Modificación química.*

Estructura:  $R-O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3Na$ .

pH. antes de la diálisis ... ..	8,90
pH. después de la diálisis ... ..	1,95

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Solución de gran transparencia, ligeramente más viscosa en la proximidad anódica.

pH. de la proximidad anódica ... ..	1,45
Tensión final para la conversión ... ..	800 V.

#### Material núm. 6

GOMA VEGETAL MODIFICADA. CONCENTR/ 1 %.

Origen de la modificación: *Modificación química.*

Estructura:  $R-O(CH_2-CH_2-O)_xH$ .

pH. antes de la diálisis ... ..	7,95
pH. después de la diálisis ... ..	4,00

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Ligero floculado catódico.

Tensión final para la conversión ... ..	700 V.
---	--------

#### Material núm. 7

GOMA VEGETAL CON POLARIDAD CATIONICA. CONCENTR/ 1 %.

Origen de la modificación: *Modificación química.*

Estructura:  $R-O-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2HCl$ .

pH. de la solución antes de la diálisis ... ..	5,20
pH. de la solución final, unificada ... ..	3,00

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Intenso floculado catódico y al mismo tiempo ligero floculado aniónico.

pH. del floculado catódico final ... ..	11,00
pH. zona de concentración anódica final ... ..	2,00
Tensión final para la conversión ... ..	800 V.

#### Material núm. 8

PRODUCTO HASTA EL MOMENTO DESCONOCIDO. CONCENTR/ 1 %.

Origen de la modificación: *Desconocido.*

Estructura: *Desconocida.*

pH. de la solución antes de la diálisis ... ..	5,85
pH. de la solución después de la diálisis ... ..	2,70

*Aspecto del contenido de la cámara de diálisis, al final.*

Notable aumento de viscosidad en la mitad anódica: *No floculado.*

Tensión final para la conversión ... ..	800 V.
---	--------



Este material que se presenta como problema desde el comienzo del análisis, será objeto de un estudio en el capítulo siguiente.

Los materiales objeto del anterior resumen, comprendidos en los apartados 3 al 7, ambos inclusive, serán descritos con detalles en la parte experimental.

La primera consecuencia de los resultados anteriores es admitir que, derivados de un mismo polisacárido con modificaciones aniónicas tan diferentes como:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  y  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  por una parte y la  $-\text{CH}_2-\text{COONa}$  ó la simple modificación carboxílica nativa.  $-\text{COONa}$ , determinan *cualitativamente* los mismos cambios.

Las sales se transforman, en determinada extensión, según el carácter del sustituyente, en los correspondientes ácidos libres.

Valorando los productos finales de estas acidificaciones, sea cual fuere el camino seguido para alcanzarlas, hallamos en cada caso un cierto índice de neutralización que, sin más discriminación, podría erróneamente atribuirse a modificaciones carboxílicas.

### La espectroscopia de I. R. con fines de identificación

De antemano resulta evidente que, ninguno de los métodos analíticos discutidos al comienzo de esta memoria, incluido en cierto modo el método dialítico, resuelve satisfactoriamente el problema de identificar inequívocamente la función carboxílica dentro de un esquema de trabajo rápido.

La información que la electrodiálisis puede ofrecer como resultado del transporte electrodico, aumento de viscosidad en incluso floculación de las soluciones, como consecuencia de la electrofóresis del ión  $-\text{COO}^-$ , son ya datos de cierto valor en cuanto nos permite, por el sentido de dicho transporte, establecer el carácter polar del hidrocóloide.

En cualquier caso, para una información analítica total, resulta evidente la necesidad de discriminar la función carboxílica para establecer con certeza su naturaleza, y también, cuando sea posible, la naturaleza del polisacárido de base al que la función  $-\text{COONa}$  se halla ligada.

En un centro de fabricación, este último dato resulta conocido de antemano. En otros casos, la experiencia del analista debe cubrir este vacío, a no ser que el problema se aborde por caminos extremadamente laboriosos, incompatibles con los medios, la experiencia, o el tiempo disponible en un laboratorio no especializado.

El problema tiene dos vertientes, identificar la función carboxílica y si es posible, reconocer el polisacárido base. Los notorios avances en la utilización de la espectrografía de I. R. como medio de identificación, nos ha permitido aprovechar una parte de sus recursos en el intento de resolver este problema.

La discusión relativa a la identificación de la función  $-\text{COO}^-$  por espectrografía de I. R., requiere un sencillo comentario. La información cualitativa sobre frecuencias de absorción en I. R. de la función química comentada, da como más importantes:

3.200 a 2.500 cm.	Vibración de tensión de $\text{HO}^-$ .
hacia 1.700 cm.	Vibración de tensión del $-\text{CO}-$ , en $\text{COOH}$ .
hacia 950 cm.	Vibración de flexión de $\text{HO}^-$ fuera del plano

Las bandas en 3.200 y 930 cm. debidas a vibraciones del  $\text{HO}^-$ , no son características del grupo  $-\text{COOH}$  y su valor de identificación depende de que en la estructura examinada exista o no función  $\text{HO}^-$ , independiente de la investigada  $-\text{COOH}$ .

La banda en torno a 1.700 cm. = 5,71  $\mu$ , es más interesante y aun no siendo específica de la función  $-\text{COOH}$ , sino de la carbonílica  $-\text{CO}-$ , permite efeturar con todo rigor esta interpretación, basándonos en una circunstancia que se discute a continuación.

Es sabido que tiene lugar un corrimiento en la banda de absorción carbonílica asociada a  $-\text{COO}^-$  cuando esta última función pasa de la forma ácida  $-\text{COOH}$  a la forma salina  $-\text{COONa}$  o viceversa. La banda de  $-\text{CO}-$  asociada al ión carboxilato, o en otras



palabras, componente de la sal alcalina  $\text{—COONa}$ , absorbe a nivel de 1.600, en tanto la forma ácida lo hace en torno a 1.700 cm.

La forma ácida, como se recordará, deriva inmediatamente de la acción final de la electrodiálisis en una solución acuosa de un polisacárido de función carboxílica.

Bastará espectrografiar el presunto derivado en su forma salina, consecuentemente a un pH. al que la supuesta función resulte compatible y el exámen de la región 1.600 cm. pondrá en evidencia la función discutida.

Después de la electrodiálisis, la espectroscopia de la forma ácida  $\text{—COOH}$  y el examen de su espectro en la región 1.700 cm. pondrá en evidencia la función discutida.

Después de la electrodiálisis, la espectrografía de la forma ácida  $\text{—COOH}$  y su examen espectral, nos dirá si se trata de una función carboxílica ligada químicamente al polisacárido o en otro caso la absorción accidental que pudiera existir, corresponde a la presencia de impurezas de naturaleza carboxílica de bajo peso molecular.

Los polisacáridos en estado nativo, con alguna excepción y según las técnicas seguidas en el presente trabajo, presentan una débil banda de absorción en la región 1.600 pero ni su amplitud ni tampoco su forma se presta a confusión con la del grupo  $\text{—COONa}$  que tiene lugar en la misma región.

En ciertos casos, más bien diríamos en numerosos casos, suele presentarse en esta zona, una banda cuya intensidad resulta desproporcionada con el verdadero grado de sustitución (G. S.) del polisacárido carboxílico. En otros, la manifestación ocurre aun en derivados desprovistos totalmente de tal modificación, como tendremos ocasión de comprobar más adelante. En estas situaciones, la electrodiálisis y la espectrografía sucesiva de ambos derivados, reducirá la banda a su verdadera expresión o eliminará totalmente la función carboxílica accidental.

La razón de la primera de estas anomalías, la exagerada intensidad de la banda carboxílica, se halla en la presencia del ión glicolato,  $\text{HO—CH}_2\text{—COO}^-$  en todos los productos no depurados a fondo, obtenidos por carboximetilación de un polisacárido. La segunda, la presencia de manifestación carboxílica en derivados desprovistos totalmente de esta modificación, será discutida con detalle en el examen espectral de dos materiales comerciales: hidroxietil y metil celulosa, ambos con modificaciones solubilizantes de carácter no carboxílico.

Para la puesta en marcha de las técnicas de identificación a que venimos aludiendo, electrodiálisis y espectrografía, se completarán los detalles en la parte experimental del presente trabajo. Por el momento basta saber que el examen espectroscópico se lleva a cabo en finas películas del material, obtenidas evaporando sus soluciones acuosas.

Esta posibilidad de examen en derivados carboxílicos, que en la forma salina no presenta ninguna limitación, requiere alguna medida particular en formas carboxílicas como el ácido alginico, cuya dispersibilidad en la forma ácida es prácticamente nula.

La espectroscopia de I. R. es un excelente medio de identificación pero carece en absoluto de poder resolutivo. Las funciones carboxílicas, al igual que cualquiera otra, se suman en el espectro, determinando una banda colectiva, independiente de la sal o sales orgánicas que la origine.

En situaciones como la descrita, la utilidad descrita de la electrodiálisis, combinada con la espectrografía de I. R., supone un camino fácil y rápido en la determinación del G. S. y en la identificación específica de la función asociada  $\text{—COO}^-$ . La volumetría directa de la solución electrodiálizada nos da el nivel de la modificación carboxílica y el examen espectral de la forma  $\text{—COOH}$ , la existencia formal de dicha función.

Existen polisacáridos que, según tuvimos oportunidad de comprobar en los anteriores ensayos de electrodiálisis, presentan índices de acidez que se mantienen en derivados con funciones solubilizantes no carboxílicas e incluso catiónicas. Este es el caso de los materiales electrodiálizados núm. 6 y 7. El nivel de estas modificaciones nativas se encuentra por debajo de un G. S. convencional 0,01. Su origen está relacionado con la presencia de fósforo en forma esterificada que comunica a la solución electrodiálizada un carácter ácido pero no carboxílico.

El anterior resumen, cierra un capítulo de comentarios antes de pasar a la parte



descriptiva. Permítasenos aún algunas consideraciones relacionadas con la posibilidad de identificar el polisacárido que soporta la función carboxilica, mediante el examen en I. R.

Dentro de la técnica seguida en el desarrollo del presente trabajo, el camino seguido en todos los casos, ha requerido la preparación de una película y ello limita el estudio por este camino, a los productos con solubilidad directa en agua.

A este grupo pertenecen las gomas vegetales tanto nativas como modificadas. Los almidones con ciertas limitaciones y por supuesto los carboximetilados y la celulosa carboximetilada. Naturalmente las posibilidades se elevan considerablemente si se incluye en el grupo de materiales examinados, polímeros hidrosolubles de origen celulósico. De hecho así se hará, justificando en cada caso las razones evidentes por las que se procede a esta ampliación.

Los materiales espectrografiabiles en forma de película, se preparan evaporando soluciones acuosas sobre una superficie adecuada. Utilizando como soporte una placa de policloruro de vinilo brillante, la película formada desprende con facilidad, a menudo en forma espontánea. Sobre vidrio la separación no siempre es segura, si bien NEWBURGER, JONES y CLARK<sup>9, 10</sup> indican obtener buenos resultados. Más recientemente preparan sus películas sobre ventanas de IRtran-2 partiendo de las soluciones acuosas.

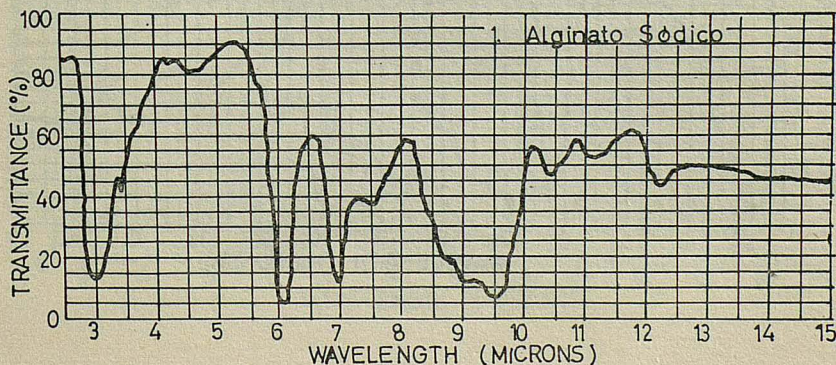
Esta técnica representa una mejora de los métodos existentes, únicamente en cuanto a comodidad operativa, dado que no exige el desprendimiento de la película para su examen, nunca en cuanto a la perfección de los espectros. La precisión de elementos costosos en el montaje, resta cierto interés al método que de otra forma sería ciertamente atractivo.

WALTER, MORRIS y SALMÓN<sup>11</sup>, preparan películas de gomas vegetales evaporando sobre una lámina de polietileno, sellando la película con una segunda hoja del mismo material y cancelando la absorbancia mediante dos hojas del mismo plástico colocadas en el rayo de compensación. Los espectros obtenidos concuerdan favorablemente, según los autores, con los obtenidos sobre placas de vidrio.

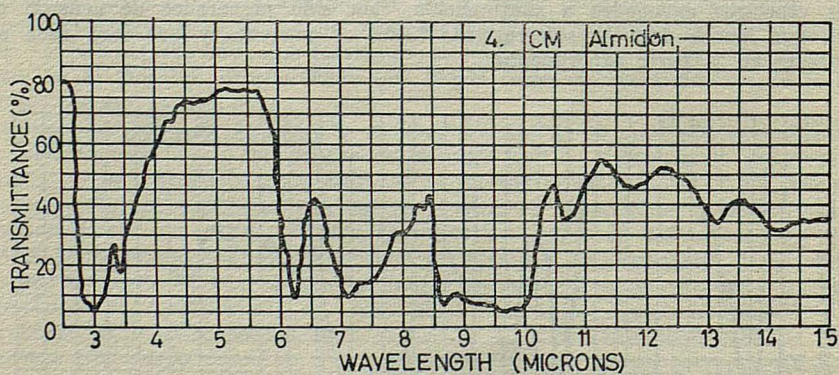
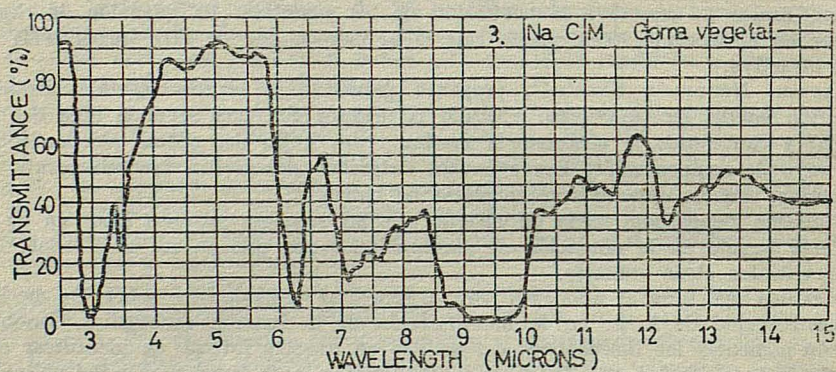
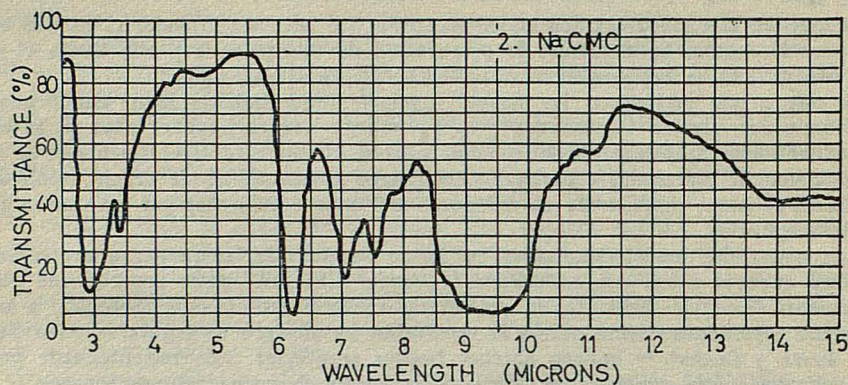
El interés demostrado hacia un método que les requiere no poca labor en su ejecución, está basado en la obtención de preparaciones que pueden ser archivadas. No parecen evidentes otras ventajas.

Se estima oportuno el momento para argumentar gráficamente sobre los méritos de la espectroscopia de I. R. en la identificación de la función carboxilica. También es de razón comentar las limitaciones del método en nuestro intento de identificar el polisacárido de base. Ambas cuestiones, la indentificación de la función y la del polisacárido, se desarrollan paralelamente, basándonos en el examen y discusión de la colección de espectros que sigue.

Los espectros agrupados a continuación, han sido preparados de acuerdo con la técnica que hemos descrito someramente hasta el momento y que será dada en sus pormenores en la parte experimental.









Los grados de pureza, se especificarán para cada caso particular, mencionando de pasada el origen del material examinado. Cuando el mismo haya sido objeto de preparación especial en el laboratorio, se hará referencia al método seguido sin perjuicio de su descripción en la parte experimental, al menos en los casos en que valga la pena establecer el oportuno comentario. Los productos de origen industrial se mencionarán por su denominación química únicamente.

Los espectros agrupados a continuación, corresponden a tres tantos derivados carboxílicos sobre cuya identidad no existe duda alguna. Dos de ellos, los núms. 3 y 4, se refieren a preparaciones de laboratorio, especialmente realizadas con la finalidad de ampliar el margen experimental del presente estudio.

La región hasta  $4\mu$  que encontramos común a cada uno de los espectros examinados, es debida a la presencia de grupos  $\text{HO}^-$ , asociados químicamente al polisacárido o no.

El examen en esta región tiene un valor muy limitado. Salvo en el caso muy poco frecuente de un grado de sustitución total, esto es para  $G. S. = 3$  y estado talmente anhidro, el examen en esta región permite pocos comentarios.

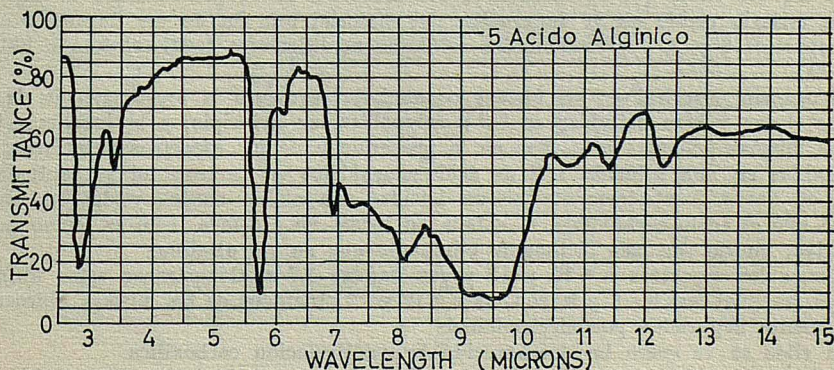
La banda  $6,2\mu$  es imputable a la forma  $-\text{COONa}$  y como puede apreciarse se halla en todo el lote de modificados carboxílicos, aun cuando esta afirmación se halla condicionada al estado de pureza del material espectrografiado.

En modificaciones carboxílicas de  $G. S.$  bajo,  $0,1$  o menor, resulta un tanto comprometido establecer la existencia de la función que estamos comentando, basándonos en una sola observación, particularmente en materiales de pureza dudosa. Como reiteradamente se ha dicho, el examen de la forma dializada disipará cualquier duda, aún a niveles de sustitución tan bajos.

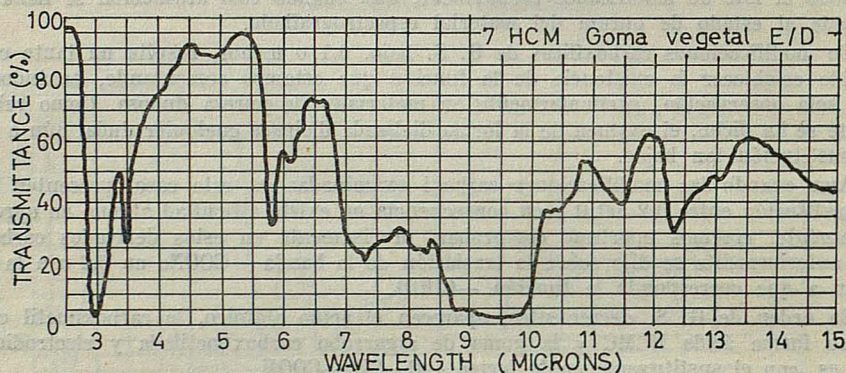
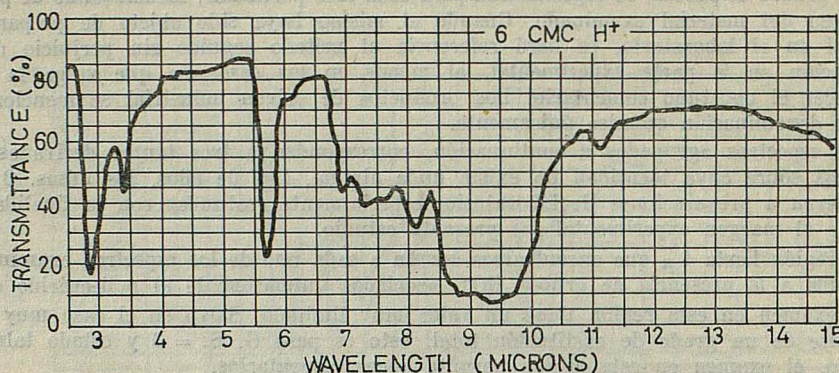
Aun cuando las modificaciones carboxi examinadas en este caso, presenten niveles de sustitución entre  $0,2$  a  $1,0$  y en consecuencia no existe dificultad alguna en apreciarlas claramente, creemos oportuno comprobar, precisamente en estos derivados carboxi, lo que anteriormente se dijo sobre la traslación de la banda  $-\text{COONa}$  en  $6,2\mu$  a la región  $5,7\mu$  a que corresponde la función  $-\text{COOH}$ .

En orden de  $G. S.$  decrecientes, aparecen el ácido algínico, la carboximetil celulosa en su forma ácida HMC y la goma de algarrobo carboximetilada y electrodializada. esto es, con el sustituyente en la forma  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

La región en torno a  $6,2\mu$  permite ya establecer conclusiones sobre la presencia del ión carboxilato  $-\text{COONa}$  asociados o no (espectros 1 a 3) y las bandas en torno a  $5,7\mu$  (gráficas 5 a 7), el carácter de función asociada. El resto del espectro se presenta tan diferenciado entre los distintos polisacáridos modificados, que permite la identificación de cada uno de ellos por comparación con una colección de espectros sobre cuya autenticidad y grado de pureza, como en la colección presente, no ofrezca lugar a dudas.







En el examen de un espectro obtenido directamente de un producto comercial, puede inducir a error el conceder carácter carboxílico a un material por la sola presencia de una manifestación en la región 6,2 u. Debe considerarse la posibilidad de una impureza que no interfiera en sus aplicaciones e incluso una adición voluntaria con finalidad técnica.

En los dos casos que se discuten a continuación, se ve gráficamente la importancia de un criterio rígido en la depuración del material que ha de ser llevado a examen. Los espectros 8 y 9, representan dos celulosas modificadas; metil celulosa e hidroxietil celulosa.

El examen espectral de las formas comerciales, presenta la incongruencia de sendas bandas claras y bien definidas en 6,2 u asignables, en principio, a la función  $\text{—COONa}$ .

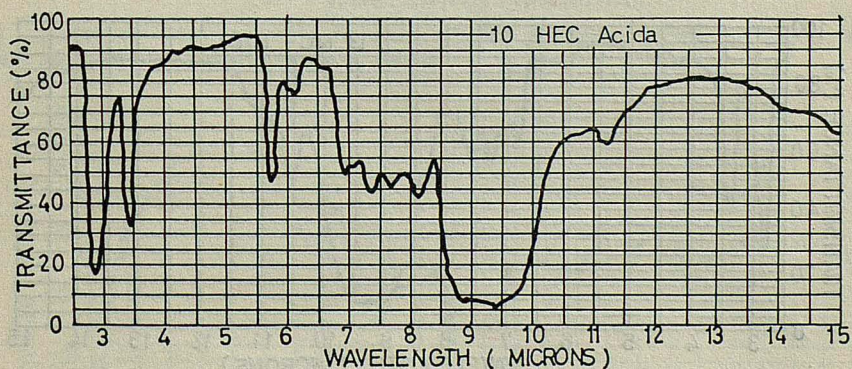
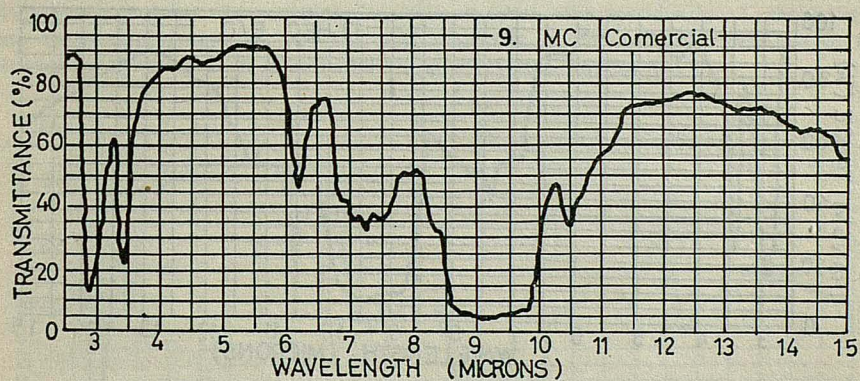
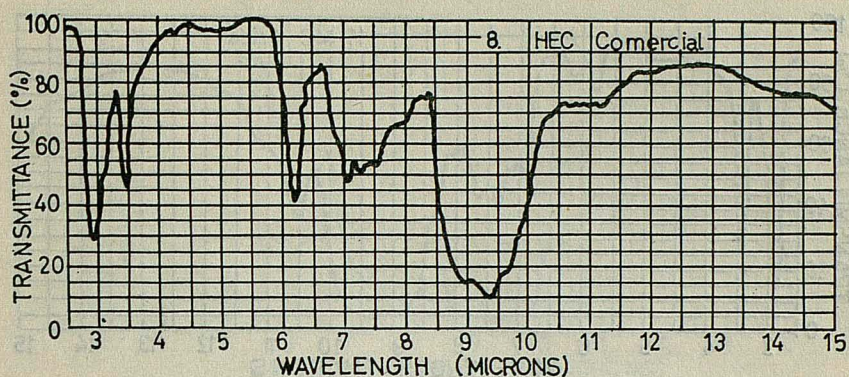
Las mismas películas utilizadas en la preparación de los espectros anteriores, fueron sumergidas en una solución 1/N de ácido clorhídrico en isopropanol y mantenidas durante 48 horas. Posteriormente fueron lavadas con alcohol neutro y dejadas secar. Se estimó que el ácido carboxílico, si existía en forma no asociada, esto es, como impureza o aditivo, podría ser más fácilmente eliminado que su sal alcalina.

Véanse los espectros n.º 10 y 11 y sus bandas 5,7 u. Compárense estos últimos espectros, al igual que los 8 y 9, con los n.º 12 y 13 obtenidos de los mismos hidrocoloides, previamente depurados por electrodialisis.

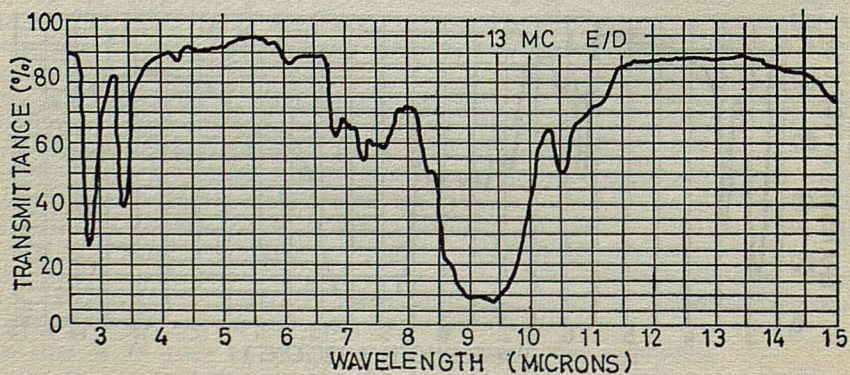
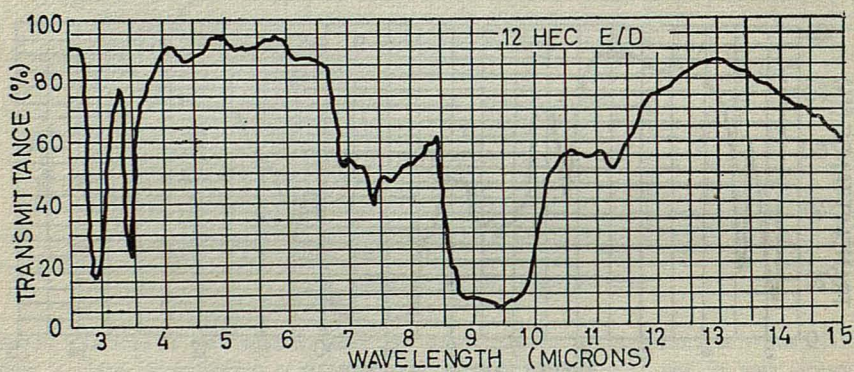
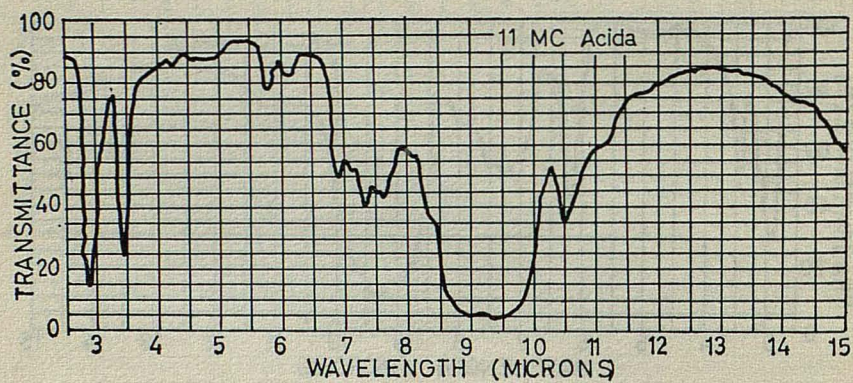
En ellos se ve como ha desaparecido la manifestación carboxílica.

Apliquemos estos conceptos al reconocimiento en un material desconocido, de la función carboxílica.





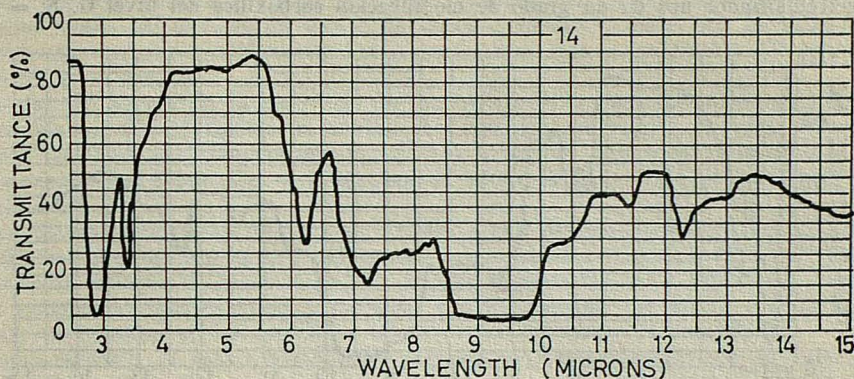




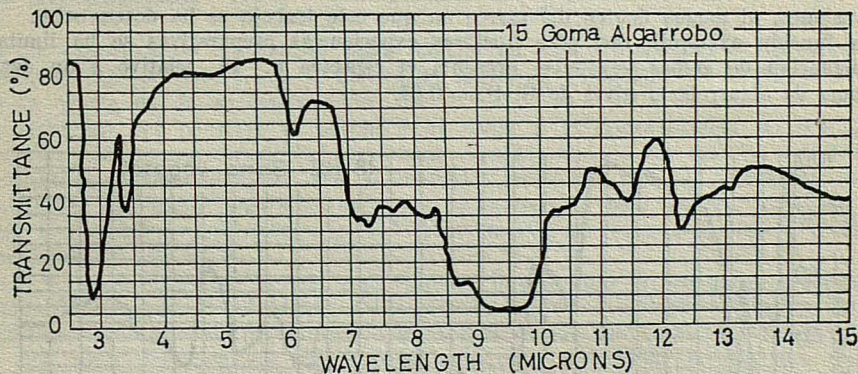


LA ELECTRODIALISIS EN EL ANALISIS DE POLISACARIDOS CON MODIFICACION CARBOXILICA

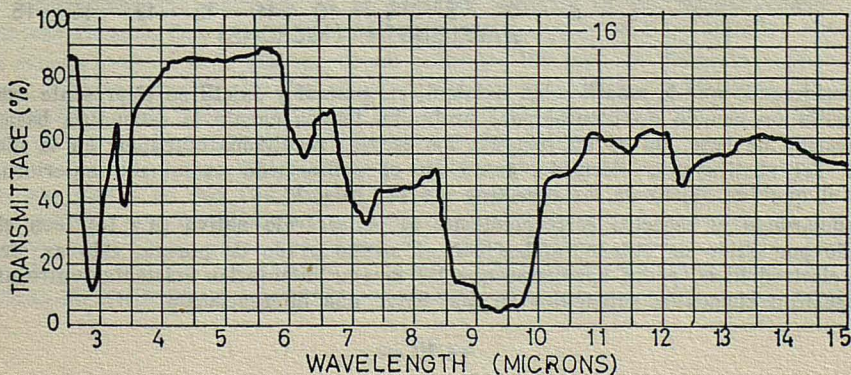
El espectro n.º 14, corresponde a un hidrocoloide utilizado como espesante en la elaboración de ciertos preparados alimenticios.



En nuestra colección de espectros, hallamos una cierta semejanza entre el material examinado, espectro 14, y el espectro correspondiente a la goma de algarrobo, excepción hecha de la fuerte banda en 6,2 u. Se trata verosímilmente de un derivado carboxílico de dicha goma vegetal. La comparación del espectro correspondiente al problema que estamos examinando, espectro n.º 14, y el siguiente, n.º 15, correspondiente a la goma de algarrobo depurada y en estado nativo, apoyan esta suposición.

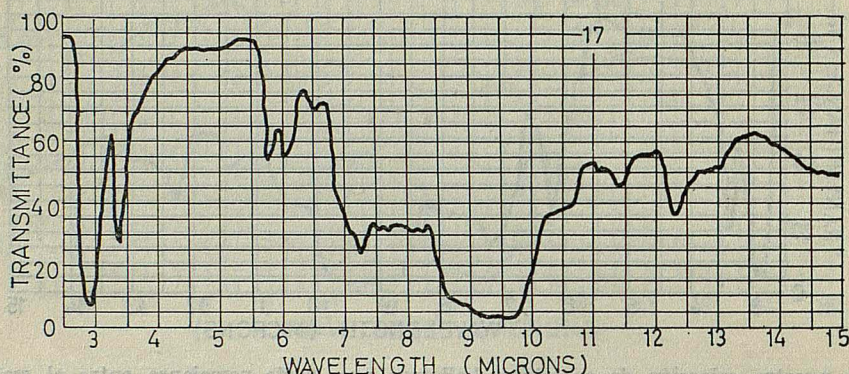


El espectro n.º 16, representa nuestro anterior problema, previa diálisis a tensión limitada de 200 V. y neutralización a pH. 8.





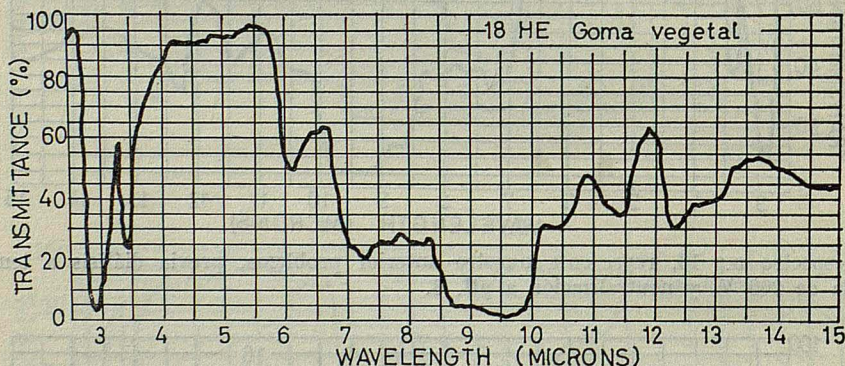
La electrodiálisis a tensión límite de 800 V., nos ofrece el espectro n.º 17. La función carboxílica asociada al polisacárido, aparece sin discusión. La valoración alcalimétrica del electrodializador nos da un grado de modificación carboxílica del nivel G. S. = 0,05.



La excelente solubilidad del material en estudio, dada la modesta expresión carboxílica, hacía suponer la existencia de un segundo sustituyente liófilo.

El segundo sustituyente hallado en el anterior problema, objeto de los espectros n.º 14, 16 y 17, es un éter oxialquilico. Un derivado oxipropilenado en particular. Sobre posibilidades de identificación por espectros copia de I. R., podemos establecer escasas conclusiones, al menos dentro del marco en que este trabajo se ha desenvuelto.

La función oxialquil, que para nuestras experiencias preparativas se ha limitado a oxietilación de gomas vegetales, presenta el espectro n.º 18, relativo a un derivado de goma de algarrobo a nivel de G. S. = 0.35.



Considerando que la modificación oxialquil en general y oxietil en el presente examen, representa un cambio estructural poco profundo, habida cuenta la estructura básica del polisacárido de base, no es una sorpresa los escasos resultados obtenidos en la identificación del sustituyente discutido, tanto en el polisacárido examinado anteriormente, como el que fue objeto de los espectros n.º 14, 16 y 17.

Comparando el espectro correspondiente al polisacárido nativo (n.º 15), con el modificado por óxido de etileno, ambos con el mismo grado de pureza, esto es, después de la electrodiálisis, podrá apreciarse que las escasas diferencias existentes entre ambos, no justifican elementos suficientes en que basar una diferenciación.



Otro tanto podemos decir para cualquier tipo de sustituyente no carboxílico, cuando el G. S. está por debajo de cierto nivel. Los derivados catiónicos, resultan efectivos a G. S. tan bajo como 0,01. Estos grados de modificación no son detectables por I. R. al menos según las técnicas en uso y ciertamente pueden y deben ser identificados de acuerdo con medidas científicamente más consistentes que la valoración diferencial del contenido en nitrógeno.

En la exploración de la polaridad de un polisacárido en examen, la electrodialisis ha acreditado suficientemente sus méritos. En este sentido se hizo un corto comentario cuando hablamos del comportamiento de una gama de polímeros glucosídicos frente a esta técnica de depuración y vendremos al mismo tema cuando pasemos a la parte experimental.

Las citadas bibliografías 12 a 22, se refieren a estudios espectroscópicos de oligómeros y polímeros glucosídicos de elevado grado de pureza. La finalidad de estas consultas corresponde al deseo de conocer en que medida encajan los datos espectrales obtenidos en el examen de especies puras y definidas con los hallados por nosotros en materiales nativos, modificados posteriormente o tal como nos los ofrece la naturaleza.

Como resumen de esta confrontación creemos oportuno concluir que, el valor de la espectroscopia de I. R., que no resulta en manera alguna despreciable, debe buscarse en la identificación de cada uno de los materiales objeto de investigación, con un modelo que pueda hallarse representado en una colección, supuesto que el archivo sea lo suficiente amplio para abarcar todas las posibilidades y la garantía sobre el estado de pureza de los materiales constituyentes de la colección sea absoluta.

## Parte experimental

En su exposición se ha tomado como modelo un ejemplo práctico de investigación. Un polímero del que únicamente se conoce su campo de aplicación. No se tienen noticias ni de su origen ni de su composición.

Se comienza por disolver el polímero en agua a la concentración de 0,5/1,0 %, dependiendo de la viscosidad. Debe ponerse especial cuidado en que la muestra sea representativa, recurriendo para ello a tamizado, molturado, etc. y a cuantos medios se consideren oportunos. Podrá recurrirse a la calefacción para acelerar o en su caso efectuar la solución de materiales que no lo sean en frío, tal como es el caso en derivados de almidones de bajo G. S.

De la solución resultante llevada a su volumen inicial, caso de producirse evaporación, se toman 75 ml. que se introducen en la cámara central del electrodializador. Lo más conveniente, dado que las membranas nuevas han de ser humedecidas previamente, es llenar con agua destilada los tres compartimientos y abandonar el conjunto durante unas horas, al menos 4 a 6. En el momento oportuno, se vacía la cámara central cargándola con la solución que ha de ser electrodializada. Las membranas utilizadas en nuestros trabajos, son de pergamino artificial y han dado un resultado satisfactorio.

El electrodializador utilizado en el presente estudio, es un modelo comercial de procedencia alemana de cuyas características da una completa idea los adjuntos esquemas.

La cámara central o de diálisis, es un anillo de 100 mm. de diámetro y 20 mm. de espesor. Gemelas con ésta, las dos cámaras, anódica y catódica. La totalidad del aparato está mecanizado con polimetacrilato de metilo, permitiendo seguir en todo momento los cambios que se puedan producir en la solución del polímero.

A ambos lados de la cámara central, conteniendo el problema, se colocan las dos membranas que a su vez van sujetas por su cara exterior por la presión de los dos anillos gemelos que constituyen los compartimientos anódico y catódico. El conjunto se mantiene comprimido entre dos placas del mismo material plástico. Cuatro pasadores igualmente de plexiglás, completan el montaje. Los electrodos, cuya situación queda perfectamente definida en los anteriores croquis, llevan la corriente a las respectivas



cámaras y cierran el circuito a través del generador. Que éstos sean de grafito o metálicos platino o tántalo, tiene escasa influencia en los resultados finales.

Antes de poner el montaje en corto circuito con el generador de corriente continua, se deja pasar agua destilada por las cámaras anódica y catódica utilizando las tubuladuras correspondientes, en la disposición que claramente muestra uno de los gráficos anteriores. La corriente de agua se regula a un ritmo conveniente para efectuar una diálisis a una intensidad próxima a 150 mA. sin que se produzca un calentamiento excesivo en el sistema. La tensión de alimentación se gradúa, de cero al valor conveniente para que la intensidad se mantenga en todo momento próxima al valor establecido.

A medida que se reduce el contenido iónico dializable, supuesta una tensión fija, la intensidad baja sucesivamente, llegando a anularse prácticamente. La elevación de la tensión de alimentación hasta el límite impuesto por los fines de la operación, permite el mantenimiento de la intensidad en los valores convenientes a cada caso.

Durante el transcurso de la electrodiálisis, es imperativo verificar:

- 1.º El pH. del agua de barrido en las cámaras anódica y catódica.
- 2.º Aspecto de solución que se electrodiáliza en:
  - a) Modificación del estado de transparencia y/o de turbidez en relación a la solución inicial.
  - b) Modificación de pH. en relación al inicial.
  - c) Modificación de la concentración, viscosidad u otro factor achacable a la electroforesis, si este fenómeno se produce, en las proximidades de las caras internas de las membranas anódica y catódica.

Este último capítulo encierra la información más importante para poder asignar un carácter polar al polielectrolito, caso de que resultara serlo.

El pH. del contenido de la cámara de diálisis varía siempre de acuerdo con la naturaleza inonógena del polisacárido examinado. En polímeros glucosídicos catión activos, se aprecia claramente una concentración de materias en la cara interna de la membrana catódica y el pH. en esta zona alcanza en algunos casos valores de 11/12. En los anión activos, la respuesta a la electrodiálisis es la misma, si bien de signo contrario, esto es, migración anódica con la correspondiente elevación de viscosidad y disminución de pH. que en derivados carboxílicos es del orden de 2,5 en la zona concentrada o en su caso en el floculado y pH. 2 e incluso inferior en modificaciones aniónicas producidas por sustituyentes del tipo,  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ , tal como ya se vió en el comentario que oportunamente se hizo a propósito de la electrodiálisis y sus efectos en polisacáridos de diversos tipos.

El final de la electrodiálisis de un polisacárido, tanto si contiene una modificación iónica como si no, se percibe atendiendo a una de las dos circunstancias siguientes: descenso de la intensidad para la tensión final aplicada y desaparición de componentes iónicos en las cámaras anódicas o catódica. Durante el transcurso de la diálisis, particularmente en derivados polares de cualquier signo, en especial para G. S. elevados, el desplazamiento anódico para los anión activos y el catódico para los cation activos, determina, como ya se ha dicho en varias ocasiones, una concentración de materia activa en la proximidad interna de las respectivas membranas. Ello representa un aumento adicional de la resistencia en el circuito, que no tiene nada que ver con el empobrecimiento iónico y que puede ser atenuada por una agitación adecuada.

Cuando el contenido salino es muy elevado, como es normal en derivados con G. S. alto, que no han sido sometidos a depuración posterior, lo que es regla casi general en preparados técnicos, la resistencia inicial en el circuito de diálisis es muy baja y la intensidad en este período inicial puede elevarse sin riesgo de calentamiento a unos 250 mA. La tensión de alimentación para esta intensidad, es tan solo del orden 12/15 V.

Resta finalmente describir el comportamiento de derivados no iónicos. Los derivados oxietilen, oxipropilen y en menor medida los metoxiderivados, que prácticamente comprende todos los tipos de derivados solubilizados exentos, al menos teóricamente, de polaridad, no se comportan frente a la electrodiálisis en forma tan indiferente como



cabría esperar de su clasificación, un tanto ligera. En derivados oxietilenados obtenidos por el autor de este trabajo, se ha comprobado por medidas fluorométricas precisas, el efecto retardante en la fijación de agentes de blanqueo óptico sobre fibras celulósicas<sup>23</sup>.

El ligero desplazamiento catódico que dichas soluciones presentan durante la electrodiálisis, se considera relacionado con la capacidad para originar la función oxonio del oxígeno etéreo, con carácter moderadamente básico.

La preparación del espectro, partiendo de la solución depurada por electrodiálisis y en consecuencia exenta de interferencias, se lleva a cabo en forma que depende del comportamiento de dicha solución en la electrodiálisis misma. Si no flocula o lo hace ligeramente y en este último caso la concentración producida no acusa variación sensible de pH, respecto del conjunto, se tratará de un derivado de los clasificados como no iónicos, esto es, productos de oxialquilación o alquil derivados sobre cualquier matriz, incluyendo la celulosa, o bien de una goma vegetal o un almidón fluidificado. El espectro, comparado con la colección, nos dará la solución, siempre que el material espectrografiado cuente con su correspondiente.

Si la solución de polisacárido concentra sobre una de las caras interiores de las membranas en forma acusada pero permite unificar el conjunto después de la depuración, la solución resultante puede ser utilizada directamente para la formación de la película. Cuando la solución del polisacárido flocula intensamente, esto es, adquiere una estructura en que la incorporación del floculado a la fase líquida resulta, imposible, se procede de la siguiente forma.

Se descarga el conjunto de la cámara central dejándola escurrir sobre un vaso de precipitados. Se separan las distintas partes del dializador, previa desconexión del circuito y descarga del agua en la cámaras anódica y catódica para evitar una dilución y se desprende cuantitativamente la porción concentrada en la membrana correspondiente. El conjunto resultante se neutraliza a pH. 7/8, con lo que la dispersión se habrá unificado. De la solución perfecta resultante se prepara la película. Queremos hacer constar que a efectos de simplificación se habla de soluciones cuando ciertamente nos referimos a sistemas coloidales. Los términos solución, dispersión o floculado, etc, se utilizan en forma convencional para mayor sencillez de expresión.

Cualquiera que sea el origen de la solución resultante, de ella se parte para la obtención de la película que permitirá desarrollar el espectro. El dispositivo utilizado lo compone una simple placa de cloruro de polivinilo rígido brillante de unos 5/7 mm. de grueso sobre la que se delimita un contorno circular de 75 mm. de diámetro. Esta medida es convencional y puede variarse si en correspondencia se modifica el volumen a evaporar. La limitación de este contorno se hace con una arandela del mismo material plástico o con un anillo metálico. Una junta de goma hace estanco este compartimiento y cuatro tornillos pasantes sujetan el conjunto.

El secado de los 10 ml. de la solución dializada vertidos sobre la superficie descrita anteriormente, producen películas cuyos espectros presentan una finura excepcional cuando el secado se hace a la temperatura ambiente. El tiempo requerido para ello es mucho, normalmente de 40 a 50 horas y es recomendable a efecto de confección o ampliación de una colección. Para los fines corrientes de identificación, bastará con secar en estufa a 60/65 °C, operación que dura unas 4/5 horas. Una solución cómoda consiste en dejar durante una noche en estufa a 45/50 °C. Como el dispositivo es sencillo, pueden prepararse varias películas simultáneamente utilizando soportes como el descrito.

De esta forma han sido obtenidos todos los espectros que figuran en la colección que aparece en la parte descriptiva de este trabajo.

La determinación del grado de sustitución (G. S.) del derivado carboxílico por valoración alcalimétrica de un problema dializado a fondo, transcurre en líneas generales en la forma descrita para la preparación de los espectros, con algunas particularidades que entendemos pertinentes comentar.

Una vez eliminada la totalidad de sales dializables y de convertir la forma carboxilato



R—COONa en la ácida R—COOH, el contenido total de la cámara de diálisis, juntamente con las aguas de lavado, se valora con una solución de hidróxido de sodio de concentración conocida.

Una circunstancia sumamente favorable en el método descrito por el autor de este trabajo, frente al que tradicionalmente se utiliza para esta determinación funcional y que nosotros describiremos en detalle para estimar los méritos relativos de la presente aportación, reside en que el ácido carboxílico se obtiene sin aportación de ácido mineral en ausencia completa de sales, sin adición de alcohol y por tanto con un grado de pureza tal, que permite su redisolución completa en agua, conduciendo a dispersiones con una limpidez que no difieren de la que presentan los derivados carboxílicos en su forma salina original. Diríamos de otro modo que partimos de un producto soluble para llegar a un material dializado que también es soluble. Esta disolución final del derivado carboxílico ácido, R—COOH, se obtiene por un simple caldeo del dializado y de las aguas de lavado de la célula central.

Esta conducta de los derivados carboxílicos en la electrodiálisis no llamaría la atención en los casos, en la función química comentada se asienta en polisacáridos solubles en su forma ativa, caso de las gomss vegetales y almidones.

Los derivatos carboximetilados de G. S. 0,4 y 0,7 aproximadamente, en cuyo intervalo se hallan la casi totalidad de derivados de utilidad comercial de la celulosa, presentan exactamente el mismo comportamiento en cuanto a su dispersibilidad después de la diálisis.

A continuación describimos y comentamos una determinación que puede ser aplicada en forma colectiva a cada uno de los resúmenes numéricos que aparecen más adelante.

Se parte de una solución acuosa del producto de concentración comprendida entre 0,5-2,5 %, dependiendo de la viscosidad del material en examen.

Se toman 75 ml. y se colocan en la cámara central del electrodializador, al mismo tiempo que por las cámaras laterales se comienza el paso de agua destilada. En estas condiciones se conecta electrodializador a la fuente de corriente continua elevando la tensión, a partir de cero, hasta alcanzar la intensidad aproximada de 150 mA., que en productos técnicos con elevado contenido en sales dializables puede elevarse hasta 300/350 mA. sin riesgo de calentamiento.

El tiempo que tarda el sistema en entrar en régimen normal es de unos cinco minutos, supuesto que las membranas han sido colocadas en las debidas condiciones de humectación.

En los primeros minutos de la diálisis se trabaja con tensiones relativamente bajas en razón de la resistencia específica baja en el sistema a depurar. Para productos técnicos que no hayan sufrido depuración posterior a su elaboración, muy especialmente en G. S. del orden de 0,3 o superiores, puede alcanzarse intensidades de 150 mA. con tensiones de alimentación que a menudo no exceden los 25/30 V., tal como se verá en los resúmenes numéricos posteriores. De esta forma se consigue acelerar el proceso depurador sin que la solución que se dializa se caliente excesivamente.

Manteniendo el sistema en estas condiciones, se observa que la intensidad va bajando lentamente. A medida que esto sucede, se eleva la tensión progresivamente en tal forma que pueda mantenerse constante la intensidad de diálisis elegida, en nuestro caso 150 mA.

En el transcurso de la electrodiálisis, se aprecia una reacción alcalina franca en las aguas de barrido de la cámara catódica. Con un paso de agua destilada de 150/200 gotas por minuto, el pH al comienzo de la electrodiálisis es de 9 a 10 para polieléctrolitos muy puros, esto es, exentos de sales dializables. Para productos técnicos, lo que constituye el caso más frecuente, alcanza sin dificultad un pH. en torno a 12 y éste se mantiene durante una gran parte del proceso.

Dicho pH. disminuye al mismo tiempo que la intensidad para alcanzar al final del proceso un valor coincidente con el pH. del agua destilada con que se alimenta la cámara de diálisis en el compartimiento catódico.



# LA ELECTRODIALISIS EN EL ANALISIS DE POLISACARIDOS CON MODIFICACION CARBOXILICA

Lo mismo ocurre con las aguas de barrido de la cámara anódica. Adquieren un pH. moderadamente ácido que desaparece suavemente a medida que progresa la diálisis.

Cuando la totalidad de las impurezas salinas que acompañan a un carboxiderivado técnico se han eliminado, la electrodialisis prosigue hasta el final de la conversión del derivado salino R-COONa en la forma ácida R-COOH.

En estos momentos y hasta el final de la acidificación, la influencia de la diálisis, el cambio de pH. respecto del que presenta el agua destilada con que se alimentan las cámaras, tiene lugar únicamente en la catódica. Esta es la razón por la que el control final se efectúa solamente en esta última.

Una vez que desaparece la reacción alcalina en el compartimiento catódico y su pH. coincide con el del agua de alimentación, han desaparecido la totalidad de iones dializables incluyendo el procedente de la conversión de la sal sódica en el correspondiente ácido libre. Como margen de seguridad, se prolonga la diálisis 10 minutos a partir de la desaparición de reacción alcalina en la cámara catódica.

A continuación damos los valores correspondientes a tensión/intensidad en determinaciones llevadas a cabo con materiales de distinto grado de pureza, distinto nivel de sustitución carboxilica y distinto polisacárido base sobre el que la mencionada función se asienta.

## Electrodialisis de carboximetil celulosa. G. S. 0,38

75 m. l. solución 1 %

T (minutos)	Tensión continua aplicada	Intensidad (mA)
0		
5	120 V.	200
10	180 V.	200
20	180 V.	150
35	300 V.	125
50	400 V. Cesa reacción HO <sup>-</sup>	100
60	700 V. Interrumpida	100

Variación pH. anólito, nula. pH. catódico máximo = 10.

## Electrodialisis carboximetil celulosa. G. S. 0,69

75 m. l. solución 0,5 %

T (minutos)	Tensión continua aplicada	Intensidad (mA)
0		
5	270 V.	150
10	320 V.	150
20	410 V.	150
35	450 V.	150
50	700 V. Cesa reacción HO <sup>-</sup>	120
60	700 V. Interrumpida	80

Variación pH. anólito, nula. pH. catódico máximo = 10.



## Electrodiálisis de almidón carboximetilado. G. S. 0,20

75 m. l. solución 2,5 %

T (minutos)	Tensión continua aplicada		Intensidad (mA)
0			
5	60 V.		350
20	70 V.		300
30	150 V.		300
40	150 V.		200
55	300 V.		200
70	450 V.	Cesa reacción HO <sup>-</sup>	180
80	700 V.	Interrumpida	140

pH anólito mínimo, 2. pH. catódico máximo, 11.

Alcanzado el final de la electrodiálisis, se procede a vaciar el contenido de la cámara central en un vaso de precipitados enjuagando los restos de dializado con agua destilada hasta eliminar las últimas porciones de materia activa, operación que no presenta ninguna dificultad.

Cuando el polisacárido carboxílico presenta una tendencia muy marcada a concentrarse en la cara interior de la membrana anódica, tal como ocurre con los alginatos alcalinos, con un lavado previo tras el vaciado de la cámara de diálisis, se desprende la membrana y se retira la parte adherida por medio de una espátula fina.

En este momento el material se halla listo para su valoración.

Aparte la gran comodidad, limpieza y ahorro de tiempo que la electrodiálisis presenta frente a los métodos tradicionales, hay una circunstancia que por lo favorable no podemos dejar de señalar. Nos referimos a la capacidad para hacer entrar en dispersión homogénea el dializado ácido floculado, por simple calentamiento de la suspensión.

El autor, por una consideración rutinaria entendía que, si la acidificación y lavado en medio alcohólico, método al que repetidas veces se ha aludido, conduce a una forma insoluble en agua, la forma ácida obtenida por electrodiálisis debía presentar características similares y requerir tratamiento análogo.

Igualmente se entendía que la membrana anódica debía ser tratada por el álcali utilizado en la valoración para recuperar las cantidades de materia valorable que pudiera contener. Posteriormente se vió que el problema era mucha más simple.

Como control de reproductibilidad se partió de un solo derivado carboxílico. Una carboximetil celulosa comercial suministrada con un grado de sustitución próximo al valor G. S. 0,4.

Se preparó una solución única para toda una serie de determinaciones, se utilizaron volúmenes aproximadamente iguales pero exactamente medidos y se valoró el resultado de las diálisis en las condiciones que se indicarán más adelante.

Una vez determinado el consumo de álcali, para conocer el contenido en sal alcalina pura del problema, R-COONa se toma una fracción del volumen total del valorado neutro que se evapora a sequedad.

El residuo seco procedente de esta evaporación, relacionado con el total del valorado, junto con los datos de la volumetría, permite conocer el grado de sustitución G. S. del polisacárido carboximetilado, como se verá con detalle más adelante.

Los valores potencial/intensidad correspondientes a la electrodiálisis de derivados carboximetilados con grados de sustitución comprendidos entre 0,2 a 0,7 fueron resumidos en páginas anteriores. Los detalles operativos que aparecen a continuación contribuyen a dar una idea clara de las manipulaciones requeridas.



## Dialisis y valoración de un carboximetil derivado

**Disolución.** Se vierte lentamente el problema en el volumen requerido de agua destilada, manteniendo una agitación constante hasta alcanzar una dispersión uniforme sin grumos.

**Montaje del dializador.** Los adjuntos esquemas de despiece y conjunto muestran claramente como debe procederse y se entiende que resulta innecesario otro comentario. Las membranas semipermeables habrán sido humectadas en agua destilada durante dos o tres horas o como ya se indicó al comienzo de este capítulo, dicho remojo puede hacerse cómodamente sin más que llenar los tres compartimientos del dializador con agua destilada con la mencionada antelación.

**Circuito eléctrico.** Se comienza por conectar los cables al borne de los electrodos de grafito y a las correspondientes tomas de corriente del generador de corriente continua que permanecerá desconectado de la red de alimentación alterna. Después se comprobará que el generador se encuentra en posición cero y a continuación se empalma a la red alterna.

**Comienzo de la diálisis.** Antes de iniciar el paso de corriente a través de la célula, se establece una corriente de agua destilada a través de los compartimientos anódico y catódico para eliminar por arrastre los productos iónicos de la electrolisis. Seguidamente se inicia la electrodialisis elevando progresivamente la tensión continua y ajustando la intensidad a las condiciones establecidas en los resúmenes anteriores.

El generador de corriente continua utilizado en estos trabajos, es un instrumento equipado con miliamperímetro y voltímetro, provisto de un reostato de salida que permite seleccionar la tensión apropiada a la intensidad fija de trabajo. Una versión simplificada del mismo aparece en el adjunto esquema y fue construido en España a un precio muy reducido. Los resultados fueron, mejor dicho siguen siendo, totalmente comparables.

La tensión máxima de ambos generadores es de 900 +. suficiente a los fines perseguidos en este ensayo.

Como indicamos en párrafos anteriores, el criterio seguido en la valoración del dializado estuvo basado en consideraciones erróneas sobre el comportamiento de los floculados producidos al electrodializar un derivado carboxílico.

Con este criterio, se inició la valoración de una serie de dializados de una misma solución de NaCMC, incorporando al medio de valoración la membrana anódica, añadiendo un exceso de NaOH, igual en todos los casos y completando la *disolución del floculado por calentamiento* durante períodos variables( entre tres y una horas y valorando por retroceso el exceso de álcali. Los resultados de estas determinaciones aparecen a continuación.

### DIALISIS Y VALORACION DE NaCMC. Grado de sustitución 0,4 aprox.

Concentración de la solución dializada 1 %

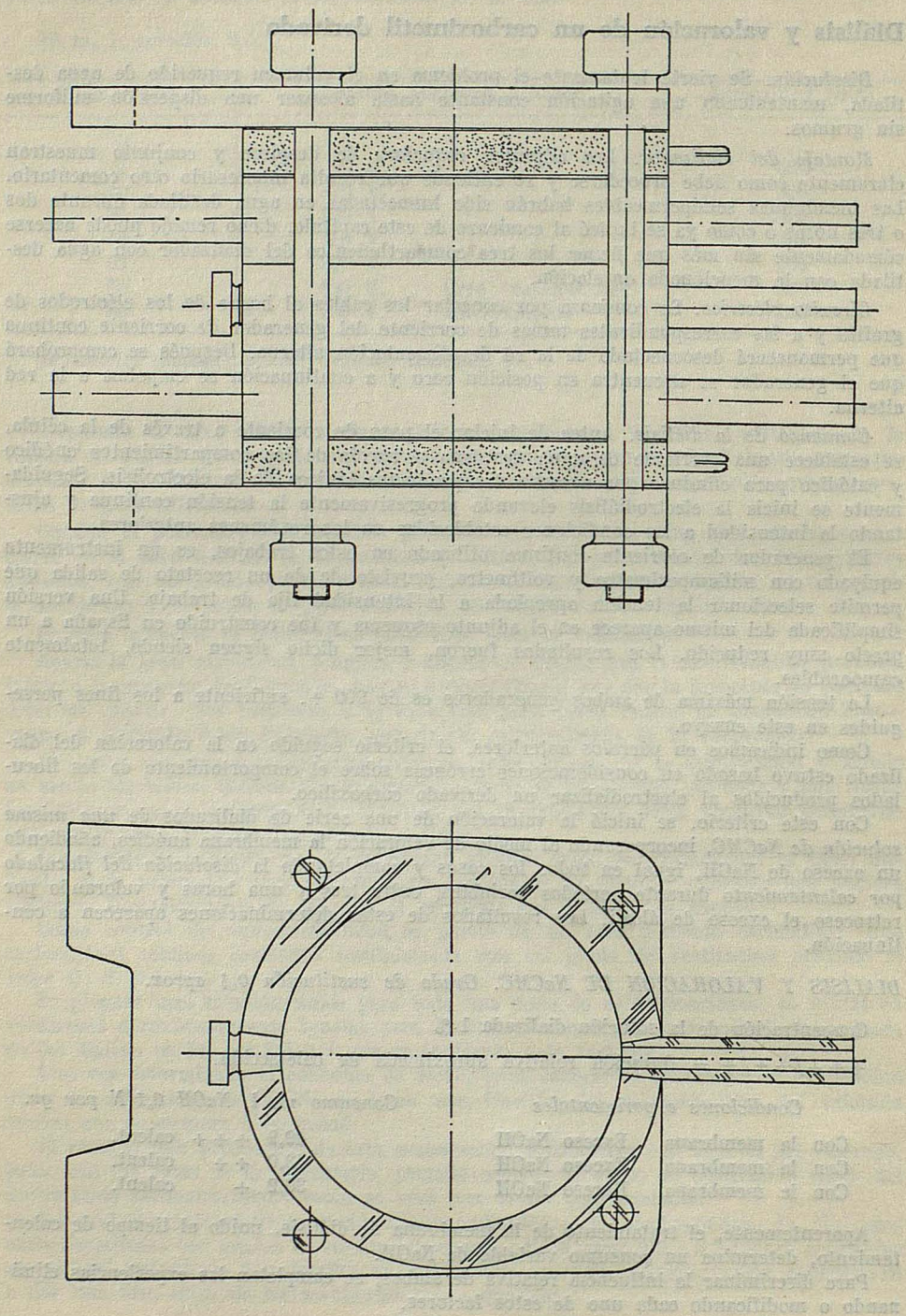
+++ / ++ / + = duración relativa aproximada de calefacción.

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1N por gr.	
Con la membrana	Exceso NaOH	49,9	+++ calent.
Con la membrana	Exceso NaOH	43,0	++ calent.
Con la membrana	Exceso NaOH	36,2	+ calent.

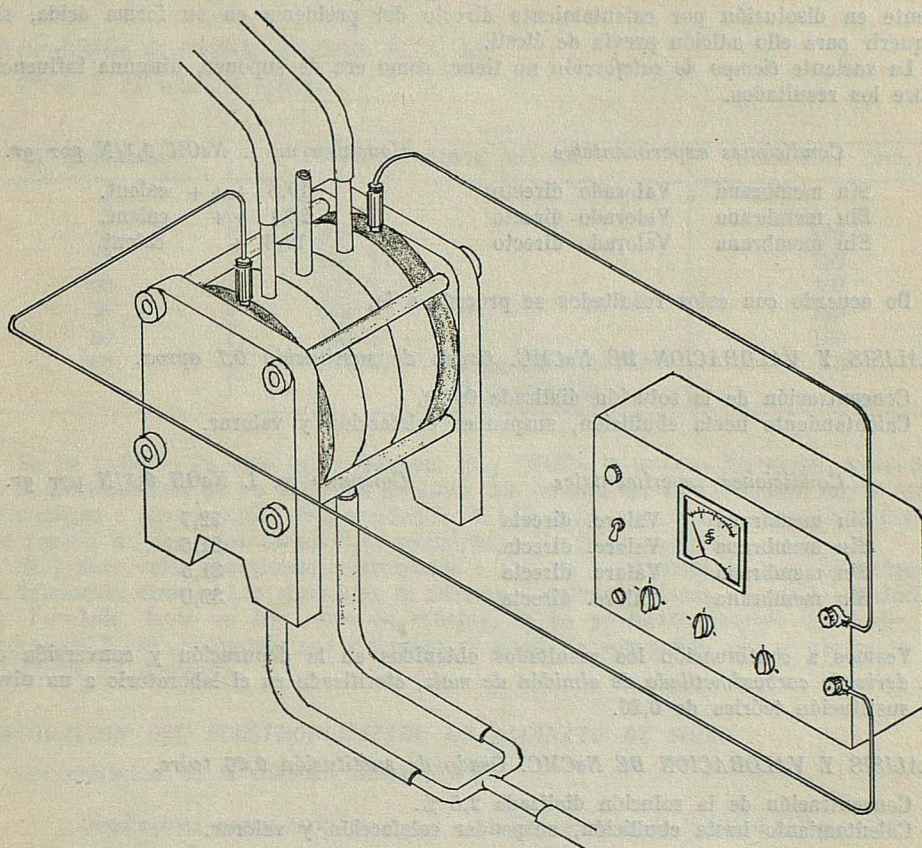
Aparentemente, el tratamiento de la membrana de diálisis, unido al tiempo de calentamiento, determina un consumo variable de NaOH.

Para discriminar la influencia relativa de ambos, se completan las experiencias eliminando o modificando cada uno de estos factores.









Los resultados de la valoración en frío con tiempos de contacto que denominamos relativamente +++/++/+, son los siguientes:

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.		
Con la membrana	Exceso NaOH	30,3	+++	contacto
Con la membrana	Exceso NaOH	32,1	++	contacto
Con la membrana	Exceso NaOH	26,8	+	contacto

A continuación se incluyen los resultados correspondientes a la misma determinación con la variante de operar en caliente, exceso de NaOH, sin incluir en la valoración la membrana de diálisis.

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.		
Sin membrana	Exceso NaOH	22,5	+++	calent.
Sin membrana	Exceso NaOH	20,1	++	calent.
Sin membrana	Exceso NaOH	20,1	++	calent.



Finalmente se examinó la posibilidad de valorar directamente con NaOH el material tal como resulta de la electrodialisis. Se comprobó que el floculado ácido, entra fácilmente en disolución por calentamiento directo del problema en su forma ácida, sin requerir para ello adición previa de álcali.

La variante tiempo de calefacción no tiene, como era de suponer, ninguna influencia sobre los resultados.

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.	
Sin membrana	Valorado directo	19,8	+++ calent.
Sin membrana	Valorado directo	20,1	++ calent.
Sin membrana	Valorado directo	19,8	+ calent.

De acuerdo con estos resultados se procede a la,

#### DIALISIS Y VALORACION DE NaCMC. Grado de sustitución 0,7 aprox.

Concentración de la solución dializada 0,5 %

Calentamiento hasta ebullición, suspender calefacción y valorar.

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.	
Sin membrana	Valorc. directa	32,7	
Sin membrana	Valorc. directa	31,5	
Sin membrana	Valorc. directa	31,5	
Sin membrana	Valorc. directa	32,0	

Veamos a continuación los resultados obtenidos en la depuración y conversión de un derivado carboximetilado de almidón de maíz, eterificado en el laboratorio a un nivel de sustitución teórica de 0,26.

#### DIALISIS Y VALORACION DE NaCMC. Grado de sustitución 0,26 teórc.

Concentración de la solución dializada 2,5 %.

Calentamiento hasta ebullición, suspender calefacción y valorar.

Condiciones experimentales		Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.	
Si membrana	Valorc. directa	12,1	
Si membrana	Valorc. directa	11,9	
Si membrana	Valorc. directa	12,0	
Si membrana	Valorc. directa	11,6	
Si membrana	Valorc. directa	13,1	
Si membrana	Valorc. directa	12,2	

Hemos dejado para un examen final, el alginato sódico, un producto nativo carboxilado, a diferencia de los carboximetilados obtenidos por procedimientos técnicos y a los que nos venimos refiriendo hasta el momento.

Este hidrocoloide es considerado como un polielectrólito carboxilado nativo de G. S.=1, o lo que es igual, un sustituyente  $\text{—COO—}$  por cada resto anhidroglucosídico ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ).

El espectro en su forma de sal sódica  $\text{—COONa}$ , aparece con el n.º 1 en la página 19 y en su forma ácida  $\text{—COOH}$ , con el n.º 5 en la página 21.

Las condiciones para la conversión ácida por electrodialisis presenta mínimas exigencias en cuanto a tensión continua requerida, unos 350 V. con independencia del tiempo preciso. No obstante, para ajustar la determinación al tiempo que se estima razonable



# LA ELECTRODIALISIS EN EL ANALISIS DE POLISACARIDOS CON MODIFICACION CARBOXILICA

en un análisis de rutina, unos 60 minutos, se han utilizado tensiones más elevadas para vencer el impedimento físico derivado de la obstrucción del floculado anódico.

*Electrodialisis de alginato de sodio.* G. S. 1,0

75 m. l. de solución 0,5 %.

T (minutos)	Tensión continua aplicada	Intensidad (mA.)
0		
5	200 V.	150
10	320 V.	150
20	400 V.	150
35	450 V.	150
50	550 V.	150
60	700 V. Cesa reacción HO <sup>-</sup> Interrumpida	60

Se ha indicado en otro lugar (páginas 15 y 22/23), la intensa floculación producida en la electrodialisis de los alginatos alcalinos. La variante en su valoración, cuyos datos se incluyen a continuación, es consecuencia de este comportamiento y constituye, dentro del cuadro de derivados carboxílicos examinados, la única excepción.

El primer valor consignado, corresponde a uno de los muchos ensayos infructuosos de valoración directa. Los siguientes se refieren a determinaciones en que la disolución del floculado, tanto en frío como en caliente, se ha producido después de añadir un exceso de NaOH, valorando por retroceso el álcali no consumido por el contenido en R—COOH del dializado.

## VALORACION DEL ELECTRODIALIZADO DE ALGINATO DE SODIO

Concentración de la solución única. 0,5 %.

Condiciones experimentales	Consumo m. l. NaOH 0,1/N por gr.
Valoración directa, caliente	36,90
Valoración directa, caliente	45,00 inmediata
Valoración retroceso, frío	45,80 contacto 3 hrs.
Valoración retroceso, frío	45,30 contacto 3 hrs.
Valoración retroceso, frío	45,10 contacto 3 hrs.

Los conceptos *inmediata* y *contacto 3hrs.* tienen la interpretación siguiente:

*inmediata.* Se calienta hasta ebullición el total floculado, se añaden 25 m. l. de NaOH 0,1/N y en la solución obtenida se valora seguidamente el exceso de álcali con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0,1/N frente a fenoltaleína.

*contacto 3hrs.* Se añaden 25 m. l. de NaOH 0,1/N en frío y después de un contacto de 3 hrs. durante las que se agita periódicamente, se valora el exceso de álcali en la solución resultante en las condiciones anteriores.

Apoyados en los anteriores resultados nos permitimos establecer que, los alginatos alcalinos independientemente de su comportamiento extremo durante las electrodialisis, forman parte del grupo de polisacáridos carboxílicos cuyo examen espectral y valoración, entra dentro del alcance del presente trabajo.

La obtención del espectro en su forma ácida R—COOH (espectro n.º 5), no puede



obtenerse a partir del dializado ácido como en el caso general (espectros núms. 6, 7, 17) debido a la imposibilidad de dispersar completamente el material en esas condiciones.

La solución resultante de la valoración por retroceso en la forma que queda descrita, se utiliza para la preparación de la película destinada al espectro en la forma salina  $R-COONa$  (espectro n.º 1). La única impureza, el cloruro sódico procedente del exceso de  $NaOH$  no interfiere dada su transparencia en el infrarrojo.

La película neutra se mantiene sumergida durante un tiempo mínimo de tres horas en una solución alcohólica ácida preparada por mezcla de 25 m. l. de clorhídrico concentrado en otra de 725 m. l. de isopropanol y 250 m. l. de agua destilada. Después de este tratamiento, le lava unos minutos por inmersión en alcohol neutro y se deja secar. El registro de ácido alginico que aparece en nuestra colección de espectros, ha sido obtenido en la forma descrita.

Establecida la reproductibilidad de valores en la neutralización de las distintas formas ácidas carboxílicas producidas por electrodiálisis, sólo resta calcular los grados de sustitución ( $G. S.$ ) y compararlos con los obtenidos cuando los mismos materiales se examinan de acuerdo con un método de análisis convencional.

### Determinación del grado de sustitución $G. S.$ partiendo de los datos de valoración de los productos electrodiálizados

Determinar el grado de modificación carboxílica en un polisacárido, es solo una cuestión de cálculo basado en los datos suministrados por el análisis del grupo funcional  $-COO^-$ .

El derivado carboxílico  $R-O-X-COO^-$  puede ser formulado más exactamente refiriéndonos a su forma neutra como,  $C_6H_7O_2(O-X-COONa)_n(OH)_{3-n}$ , en cuya expresión  $n$  es el valor definido como grado de sustitución  $G. S.$  Ateniéndonos a la capacidad reaccional de la unidad glucosídica  $C_6H_7O_2(OH)_3$  que a distintos grados de polimerización constituye la molécula del polisacárido de base, el máximo  $G. S.$  alcanzable es 3.

El  $G. S.$  en derivados de almidones de utilidad comercial, se halla situado a un nivel de 0,2 o inferior y el de derivados celulósicos, entre 0,5 y 1,0. El grupo sustituyente que en líneas anteriores generalizábamos como el  $-X-COO^-$ , en la mayoría de los casos es  $-CH_2-COO^-$  y procede del tratamiento de los polisacáridos respectivos, bien con ácido cloro acético  $-Cl-CH_2-COOH$  o con cloro acetato sódico  $Cl-CH_2-COONa$ , en ambos casos en presencia de  $NaOH$ . Como prácticamente es el único sustituyente que cuenta, a él nos referiremos en el cálculo del  $G. S.$

### Factores a considerar en el cálculo del $G. S.$

$P_s$  = Peso de polisacárido purificado y acidificado por electrodiálisis, posteriormente neutralizado en valoración con  $NaOH$ .

*Procedencia.* — Resultado de la evaporación a sequedad de una fracción del electrodiálizado neutro a la fenoltaleína. Cálculo de  $P_s$  por referencia al total del volumen obtenido.

$C_s$  = Peso de sustituyente carboximetil de  $p$ , mol. = 81 contenido en  $P_s$ .

*Procedencia.*

$$C_s = m.l. \text{ de } NaOH \cdot N \cdot 81 : 1.000$$

expresado en gramos.

$P_p$  = Peso de polisacárido puro no sustituido, contenido en la muestra electrodiálizada y neutra.

*Procedencia.* — Diferencia entre  $P_s$  y  $C_s$ .



Una sencilla relación nos dará el valor X, cantidad de sustituyente  $-\text{CH}_2-\text{COONa}$  contenido en unidad glucosídica  $\text{S}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  de peso molecular 162.

$$P_s - C_s : C_s = 162 : X$$

Considerando que G. S. por definición, es la cantidad, expresada en moles, de sustituyente  $-\text{CH}_2-\text{COONa}$  contenida en una unidad glucosídica  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  de peso molecular 162, la siguiente relación nos da el G. S. en función del valor que el análisis suministra para  $P_s$  y  $C_s$ .

$$\text{G. S.} = 0,162 \text{ m. l. NaOH N} : P_s - \text{m. l. NaOH N } 0,081$$

El valor  $C_s$  definido en la página anterior, contiene los elementos precisos al numerador y al sustraendo del denominador de la anterior igualdad. El valor  $P_s$  resulta; como decíamos anteriormente, de la evaporación de una fracción del dializado neutro a la fenoltaleína, referido al volumen total de dicho neutralizado.

A continuación se describe en detalle la determinación del G. S. aplicada a una NaCMC (carboximetil celulosa) comercial de alta viscosidad, cuya descripción es trasladable a no importa que material carboxílico, con las simples variantes que puedan ser precisas en razón a la viscosidad del material examinado o a problemas que presente la solubilidad directa en agua fría del citado derivado.

## Determinación del grado de sustitución NaCMC

### Ejemplo núm. 1

Se pesan 1,25 grs. *aproximadamente* del material a analizar y se vierte en un vaso de precipitados, seco, de 400 m. l. Se añaden 10 m. l. de etanol de 96° aprox. y se dispersa el polvo de forma que no queden grumos. Se añaden 250 m. l. de agua destilada caliente a 80/90 °C agitando enérgicamente para favorecer un buen reparto sin grumos.

Se mantiene la agitación durante 15/20 minutos hasta que la solución sea completa. Se toman 75 m. l. *aproximadamente* que se introducen en la célula de diálisis, operando según las instrucciones de la pág. 28 y siguientes.

Se conduce la electrodiálisis según indicaciones de la pág. 35 y posteriores.

Terminada la electrodiálisis y desconectada la tensión continua, se descargan las cámaras laterales, se vacía el contenido de la cámara central sobre un vaso de precipitados de 400 m. l., se lava reiteradas veces para recoger la porción no floculada. Desmontando finalmente y lavando las piezas que han estado en contacto con el dializado.

La membrana anódica se separa del floculado rascando suavemente con una fina espátula metálica y ayudándose con el chorro del frasco lavador. Se calienta próximo a la ebullición agitando durante 10/15 minutos con lo que se obtiene una solución homogénea que permite la valoración directa.

Se lleva a cabo con NaOH *aproximadamente* 0,1/N en presencia de fenoltaleína, ajustando a un volumen conocido del que se toma una fracción que se evapora a 90 °C y seca a 110° para conocer el residuo seco total. Los datos suministrados por el análisis son:

m. l. de NaOH	11,6
concentración	0,102/N
residuo seco ( $P_s$ )	0,3136
G. S. calculado	0,87

Atendiendo a que la variación de pH. en la cámara anódica ha sido nula, puede establecerse que la NaCMC objeto de esta determinación, ha sido depurada después de la elaboración. El contenido 84 % de materia activa, diferencia entre el peso de producto



comercial para la solución y el valor  $P_s$ , puede atribuirse en gran parte a la humedad

A continuación, y como contraste, se describe la determinación del G. S. en un carboximetil derivado de almidón, obtenido en el Laboratorio con un G. S. para el que el modificado conserva todavía la falta de solubilidad en agua fría, característica del polisacárido de partida.

## Determinación del grado de sustitución en NaCMA

### Ejemplo núm. 2

Se pesan 5,0 grs. *aproximadamente* del material a analizar y se vierten, con agitación constante, sobre 200 m. l. de agua fría contenida en un vaso de precipitados de 250 m. l. calentando próximo a ebullición y agitando durante 10/15' a esta temperatura. Se procede en todo exactamente igual que lo descrito en la determinación anterior de NaCMC. Como dato particular, se aprecia que a tensiones tan bajas 25/35 V. se alcanzan ya los 150 mA. y que por la elevada conductividad específica de la solución contenida en la célula de diálisis, puede trabajarse a intensidades de 300/350 mA. sin ningún calentamiento que supere lo normal.

El pH. del anolito alcanza en principio valores entre 2/3 y el del catolito es también más elevado que en el caso anteriormente descrito.

Se opera en todo de acuerdo con lo indicado en el ejemplo n.º 1, tanto en la electrodiálisis (págs. 36 y sig.) como en la valoración y determinación del valor  $P_s$  (residuo seco). Los datos suministrados son:

m. l. de NaOH	17,7
concentración	0,102/N
residuo seco ( $P_s$ )	1,4830
G. S. calculado	0,22

El siguiente ejemplo de valoración carboxílica, se refiere a la búsqueda de un dato analítico que, aun siendo importante, sería inapropiado denominar G. S. Las sales del ácido algínico a que nos referimos en este caso, no son polielectrólitos cuyo G. S. pueda considerarse variable. Se trata de polímeros carboxílicos separados de productos que ofrece la naturaleza en diversas especies botánicas y en cuyos preparados comerciales puede ser conveniente estimar la concentración en materia activa.

Si se acepta sin discusión<sup>24</sup> que el ácido algínico es un polímero aniónico cuya unidad repetida, que comporta una función carboxílica  $-\text{COO}^-$ , presenta una fórmula resumida  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{Na}$  en su forma de sal sódica, la estimación analítica del contenido en polímero carboxílico requiere una adaptación al nuevo sustituyente  $-\text{COONa}$  de p. mol. 67 y al *polímero de base* que debe ser considerado con "p. mol." 132 en lugar de 162.

En estas condiciones el presunto G. S. será más bien una medida de la riqueza carboxílica del alginato en examen.

$$\text{"G. S."} = 0,132 \text{ m. l. NaOH } 1/\text{N} : P_s - \text{m. l. NaOH } 1/\text{N } 0,067$$

El valor  $P_s$  tiene, como en el caso general, el mismo significado.

## Determinación analítica de la riqueza aparente en alginatos

### Ejemplo núm. 3

Se procede exactamente igual, tanto en cantidades como en la forma de operar, a lo recomendado en el ejemplo n.º 1 para preparar la solución. Se conduce la electrodiálisis



según lo especificado para este material, en la pág. 41 y finalmente se calcula la riqueza en polímero carboxílico aparente con los datos adjuntos.

m. l. de NaOH	13,6
concentración	0,102/N
residuo seco ( $P_s$ )	0,3538
"G. S." aparente	0,91
"riqueza estimada"	91 %

Completando la exposición y para una idea más clara de la técnica descrita, resumimos los tiempos, considerados con cierta amplitud, requeridos por una valoración alcalimétrica, incluyendo la diálisis y todas las operaciones intermedias hasta llegar al G. S.

Tiempos		Invertidos en
1 hr.	45'	Pesar y preparar la solución a dializar.
	30'	Montar dializador y electrodiálisis.
	30'	Lavado de la cámara y separación floculado.
	30'	Disolución previa a la valoración.
	15'	Valoración directa.
3 hrs.		Secar y pesar fracción neutra ( $P_s$ ).
		Tiempo total por operación. 6 hrs./30'.

### Crítica del método propuesto

Como razonamos en la introducción de este trabajo, después de hacer una revisión de los métodos existentes para determinar analíticamente el G. S. de los carboximetil derivados, esencialmente NaCMC, el autor del presente trabajo expresó su opinión de que el problema no reside, en ningún caso, en adoptar un método particular de valoración de una NaCMC o de un HCMC previamente depurada sino en encontrar un camino que nos lleve a esa depuración que, a diferencia de los existentes<sup>3</sup> invierta mucho menos tiempo, ofrezca una exactitud plenamente satisfactoria y lo que es muy importante, ofrezca la posibilidad de un control sobre el proceso, circunstancia que en términos generales no se da en los métodos existentes.

EYLER<sup>3</sup> en su trabajo de conjunto y tras un examen experimental minucioso, concluye que el único método que ofrece una garantía completa en cuanto a exactitud en el análisis de carboximetil celulosas impuras, caso general en productos comerciales, es el de acidificación y lavado en medio alcohólico. El autor del presente trabajo, incluye, a título de control, el método que podríamos denominar "valoración de cenizas en la sal sódica depurada" que se ha encontrado igualmente recomendable en cuanto a exactitud, bien entendido que presenta como principal desventaja el mucho tiempo invertido en su ejecución, aun después de introducir ciertas modificaciones en el mismo<sup>25</sup>. Ambos métodos, el de LAVADO ACIDO y el de VALORACION DE CENIZAS, serán los elegidos por el autor de este trabajo, como medio de controlar la bondad de los valores obtenidos en el método propuesto basado en la ELECTRODIALISIS Y VALORACION DIRECTA.

### Método de lavado ácido (Acid-Wash Method)

El principio del mismo está basado en la conversión de la sal sódica  $R-O-CH_2COONa$  en la forma ácida  $R-O-CH_2COOH$  por tratamiento con metanol acidulado con  $ClH$  ó  $NO_3H$  en una solución que contiene 70 % de alcohol y es aproximadamente 0,3/N en ácido. La descripción del método, que ha sido adoptada sin modificación alguna sobre



las indicaciones de los autores<sup>3</sup> en cuanto a su ejecución, será hecha en forma un tanto somera permitiéndonos sin embargo la perfecta comprensión del mismo y estimar sus ventajas y desventajas. Las cifras que aparecen entre paréntesis, representan los tiempos dados por el autor para aquellas operaciones fundamentales que pudieran afectar a la precisión del mismo y nosotros, de acuerdo con nuestra experiencia, incluiremos el invertido en las restantes.

**Procedimiento.** 10/15 grs. del material a examinar y 200 m. l. del reactivo ácido. Se colocan en un matrazo Erlenmeyer de 500 m. l. y se agita ininterrumpidamente durante 3/4 horas. (4 hrs.). Trasladar la mezcla ácida a un embudo de filtración con placa filtrante de vidrio poroso y eliminar el líquido ácido por succión (15'). Añadir 150 m. l. de metanol 70 % al residuo sólido del filtro disgregando la masa por medio de una varilla de vidrio. Sin succionar, acoplar un embudo de separación de 2 litros a la parte superior del embudo, utilizando una caperuza de goma perforada, que forme un conjunto estanco (15'). Se dejan pasar a través del embudo, 2,1 de metanol 70 % a un ritmo de 1 gota por segundo, lo que requiere unas 10 horas, pudiendo efectuarse esta operación durante la noche (10 hrs). Cuando todo el metanol ha pasado a través del problema, desmontar el embudo y colocar el matraz de filtración y eliminar el exceso de alcohol por succión (15'). Añadir 150 m. l. de metanol 70 %, disgregando la masa con ayuda de una varilla de vidrio y examinar la neutralidad del líquido alcohólico en una muestra de 5 m. l. + 5 m. l. de agua destilada utilizando rojo de metilo.

Si el filtrado no fuera neutro, continuar de la misma forma succionando fuertemente al final del lavado (30').

Añadir 150 m. l. de metanol anhidro al contenido del filtro, dispersar uniformemente y dejar el líquido en contacto durante una hora (1 h.). Succionar fuertemente y trasladar la masa constituida por el derivado carboxílico ácido  $R-O-CH_2COOH$  a un pequeño vaso de precipitados y secar en estufa a 80° durante una hora (1 h.), Total 1 1/2 h. Colocar unos 2 gramos del derivado ácido en un pasafiltros y secar a 100 °C durante una hora (1 h.). Pesarse exactamente por diferencia en un Erlenmeyer provisto de un tapón de goma, añadir 10/15 m. l. de metanol 70 % y abandonar unos minutos (30'). Añadir 200 m. l. de agua destilada y 50 m. l. de sol. valorada de NaOH aproximadamente 0,5/N y situar el matraz en un dispositivo sacudidor manteniendo unas 3/5 hrs. hasta la disolución del  $R-O-CH_2COOH$  y transformación en  $R-O-CH_2COONa$  (5 hrs.). Valorar el exceso de NaOH con  $ClH$  aproximadamente 0,5/N frente a fenoltaleína (15').

**Cálculos.**  $A = (m. l. NaOH N) - (m. l. ClH N): grs. de muestra$

$G. S. = 0,162 A: 1 - 0,058 A$

**Tiempo total.** Aprox. 24 hrs.

## Método de valoración de cenizas

Este segundo método, como el anterior, exige igualmente una depuración previa del material. Para ello se somete a extracción en un Soxhlet unos 10/15 grs. de carboxiderivado con alcohol metílico 80 % en vol. En un producto comercial no depurado, caso general, debe esperarse la presencia como impurezas de, glicolato sódico  $HO-CH_2COONa$ ,  $ClNa$  y pequeñas cantidades de álcali, tanto en restos de hidróxido como de carbonato alcalino. El curso de la depuración se efectúa por examen del ión  $Cl^-$  y alcalinidad en el alcohol utilizado en la extracción. En el control del G. S. de un material de características conocidas por el analista, es correcto este criterio, pero el examen de un carboxiderivado de origen desconocido puede presentar problemas que no quedan resueltos por esta sencilla fórmula. El autor de este trabajo ha entendido más correcto controlar la ausencia de productos iónicos en el curso de la extracción por medidas de la resistencia específica del alcohol utilizado en la misma. Cuando la resistencia del líquido utilizado



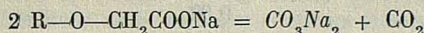
corresponda con la del inicial (resistencia específica de la mezcla hidroalcohólica previamente destilada), la depuración se considera acabada<sup>25</sup>.

*Procedimiento.* Se carga el cartucho del extractor con 10/15 grs. de material y una vez montado el Soxhlet se llena el cuerpo, evitando que sifone, con líquido alcohólico frío dejando el contacto durante unos 30' a fin de eliminar el efecto de la humedad contenida inicialmente en la muestra.

Para grados de sustitución bajos, entre 0,1/0,2, puede contarse con tiempos de extracción de 5/7 horas. Para G. S. a niveles de 0,7/0,8 la extracción puede llegar a requerir unas 15 horas y aún más, supuesto que el modificado carboxílico no contenga otras impurezas salinas que las previstas por la reacción modificante, cloruro de sodio, glicolato de sodio y restos de alcalinidad carbonatada o no.

El material depurado por extracción se deseca a 100 °C durante dos horas, se pesa exactamente muestras de 1,5/2,0 grs. en una capsulita de platino o níquel y se calcina a 650/700 °C hasta obtención de cenizas incoloras. Se deja enfriar, se disuelve en agua destilada caliente y junto con las aguas de lavado se valora con  $\text{ClH}$  o  $\text{SO}_4\text{H}_2$  aprox. 0,5/N utilizando anaranjado de metileno como indicador.

El álcali encontrado en la anterior valoración, se origina en la descomposición por el calor, de los grupos carboxilato contenidos en el material en examen.



La cantidad de sustituyente contenida en la muestra calcinada se obtiene de la siguiente igualdad:

$$C_s = 81 \text{ CO}_3\text{Na}_2 : 53$$

en cuya expresión,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  corresponde a la cantidad de carbonato encontrado en la valoración de la cenizas, siendo:

$$81 = -\text{CH}_2\text{COONa} \quad 53 = 1/2 \text{ de } \text{CO}_3\text{Na}_2$$

G. S. resulta de la expresión:

$$\text{G. S.} = C_s \cdot 162 : P_s - C_s$$

en la que los distintos símbolos tienen el mismo significado que se les dió en los cálculos del G. S. de la pág. 44.

La tabla de resultados comparativos que aparece más adelante, comprende los G. S. determinados por el método propuesto de electrodiálisis y valoración directa, por el de depuración y acidificación en medio alcohólico y por el descrito en último lugar basado en la valoración de las cenizas en *materiales depurados*.

En la misma aparecen G. S. comprendidos entre 0,2 y 0,75 y aunque esta serie no es limitativa, comprende prácticamente toda la gama de sustituciones utilizadas en hidrocoloides carboximetilados de interés comercial.

Las experiencias se han ampliado a derivados de distinta base, almidón y goma vegetal, además de los correspondientes derivados celulósicos.

Los diferentes tipos de carboximetil celulosa utilizados, fueron sometidos a análisis en sus respectivas formas comerciales. El almidón carboximetilado NaCMC y el carboxi-derivado de goma vegetal NaCMG, fueron preparados por el autor, en el laboratorio, como garantía de su comportamiento en la electrodiálisis y en el examen espectral en I. R. ( ).



## Valores de grado de sustitución según diferentes métodos

Muestra	Electrodialisis		Lavado ácido		Análisis cenizas	
NaCMA	0,22	<i>Media</i>	0,22	<i>Media</i>	0,23	<i>Media</i>
	0,23		0,22		0,21	
	0,21		0,21		0,22	
	0,21					
	0,21					
	0,21	0,215		0,216		0,220
NaCMG	0,32		0,33		0,31	
	0,33		0,33		0,33	
	0,33		0,33			
	0,33	0,328		0,330		0,320
	0,33					
NaCMC	0,37		0,38		0,37	
	0,38		0,38		0,37	
	0,38				0,38	
	0,38	0,377		0,380		0,373
NaCMC	0,57		0,56			
	0,58		0,57			
	0,57		0,57			
	0,58	0,575		0,566		0,680
NaCMC	0,69		0,69		0,69	
	0,68		0,69		0,67	
	0,68				0,68	
	0,68	0,682		0,690		0,747
NaCMC	0,76		0,75		0,75	
	0,75		0,75		0,77	
	0,76				0,74	
	0,76	0,758		0,750	0,73	

Las dos primeras cifras decimales de los valores medios anteriores, que comprende el alcance real de valor analítico y técnico en la determinación del G. S., muestra la excelente concordancia del método basado en la electrodialisis y la valoración directa, con el método de acidificación y lavado en medio hidroalcohólico.

## Discusión

Los datos consignados en la tabla anterior, corresponden a determinaciones de G. S. en seis productos carboxilados de importancia comercial y técnica. Cada tanda de valores pertenece a una sola muestra individual, analizada repetidamente de acuerdo con los tres métodos descritos. El método propuesto basado en la depuración y acidificación por electrodialisis, concuerda satisfactoriamente con el de lavado ácido y el basado en el análisis de cenizas de materiales previamente depurados por lavados alcohólicos.

La importante economía de tiempo del método propuesto, representa ciertamente una ventaja importante que no es despreciable, pero no es la única. Otro mérito a destacar en el método propuesto reside en el control sobre el curso de la depuración que limita el



tiempo invertido en esta operación a las condiciones específicas de cada carboxiderivado, cualquiera que sea el G. S. y el estado de impurificación salina.

En el método de lavado ácido, debe invertirse el mismo tiempo, en consecuencia el mismo trabajo y los mismos materiales, tanto si nos hallamos frente a un carboxiderivado de elevado grado de pureza como si nos encontramos con un producto técnico.

Durante la depuración con alcohol en medio neutro tal como se practica previamente al examen de las cenizas, el control por reacción analítica de cloruros y alcalinidad, es un tanto precario, dada la posibilidad de otros ingredientes en presencia, incluso como adiciones voluntarias. El control de depuración por medidas de la resistencia específica del alcohol utilizado en la depuración, es por supuesto más seguro pero es sumamente engorroso a consecuencia del tiempo invertido. Si hemos tomado este método en consideración, ha sido con el fin de ofrecer valores comparativos frente a un método que igualmente se utiliza en determinados laboratorios.

El análisis de polisacáridos carboxilados con el concurso de la electrodialisis, transcurre íntegramente en medio acuoso, el ambiente apropiado para que los hidrocoloides desarrollen sus particulares características. Toda clase de información que puede venir por este conducto, pasará desapercibida para el analista que adopte cualquiera de los otros dos métodos mencionados.

Puntualizando más sobre el comentario del último párrafo, durante el curso de la electrodialisis, el comportamiento de la solución confirma claramente el carácter aniónico, si es que éste realmente existe.

Ninguno de los carboxiderivados examinados en el presente trabajo, incluso a niveles de G. S. tan bajos como 0,05 (espectro n.º 17, pág. 26) dejan de manifestar, en mayor o menor grado la electroforesis del ión correspondiente  $R-O-CH_2COO^-$  que, unido a un descenso claro de pH. en la cámara central de diálisis, confirma sin duda el carácter aniónico, cosa que en manera alguna permite establecer ninguno de los otros métodos. Por lo tanto el método de depuración y acidificación por *electrodialisis* presenta un evidente *valor de identificación de la polaridad*.

Como limitación de la electrodialisis, es justo reconocer que, un material polisacárido sometido a este tratamiento e indetectado sin duda alguna como aniónico pueda no ser carboxiderivado. Este es precisamente el valor que la *espectrografía de I. R. presenta como medio complementario en la identificación de la función carboxilica*.

Como detenidamente se discutió en páginas anteriores (págs. 14 y sig.) la identificación inequívoca de la función carboxilica por espectrografía I. R., nos limitaremos a establecer la conclusión.

Como técnica de purificación en cualquier tipo de polisacárido modificado no carboxílico, la electrodialisis rinde un servicio inestimable (págs. 12 y 13, materiales n.º 4, 5, 6 y 7). En productos cuyo elevado G. S. determina un apreciable hinchamiento en medio alcohólico, puede afirmarse que no existe más vía lógica de depuración que la electrodialisis (págs. 22, 23 y 24).

La identificación por espectrografía I. R. de almidones nativos (25, 26, 27, 28 y 29) fue posteriormente adaptada a determinaciones analíticas no funcionales, tanto en polisacáridos nativos como en hidrolizados<sup>30</sup>. El primer trabajo sistemático relativo a almidones modificados<sup>32</sup> centra su interés en la valoración cuantitativa de los ésteres acéticos de almidón.

Como en cualquiera otro problema analítico a resolver por este camino, la utilidad de la espectrografía de I. R. en el examen de polisacáridos modificados, es mayor cuanto más diferenciadas aparezcan las absorbancias del material nativo y el modificado.

La función carbonílica, tanto libre como asociada, se presta admirablemente a su identificación, aun tratándose de modificaciones débiles (espectros n.º 10, 11 y 17).

Se reconoce el escaso fruto en la identificación de derivados no ionógenos, concretamente oxietil y oxipropil derivados (espectros n.º 15/17 y 15/18) en técnicas aplicadas a derivados obtenidos en el laboratorio, según las indicaciones que dimos en el correspon-



diente apéndice. Para grados de sustitución hasta 0,3, las diferencias entre material nativo y modificado son completamente nulas.

Estas posibilidades aumentan a medida que se eleva el G. S. Para valores de G. S. 1 ó mayores, aparecen bien diferenciados los espectros de dos derivados no ionógenos de la celulosa, hidroxietil y metoxi (espectros 12 y 13), si bien es justo reconocer que la finura de tal examen espectral está ligada a los servicios que presta la electrodialisis en la preparación de tales muestras depuradas.

No se ha incluido ningún espectro de modificados catión activos, lo mismo de gomas vegetales que de almidones, debido a que estos materiales, de efectiva importancia industrial, suelen ser objeto de modificaciones relativamente débiles, 0,1 ó menores y a estos niveles la diferencia espectral con el polisacárido es prácticamente nula. Es una vez más la electrodialisis que a niveles tan bajos como G. S. 0,01, pone en evidencia sin ningún género de duda, el carácter polar del derivado (pág. 13).

La razón de esta falta de información en los casos señalados parece clara. La modificación espectral debida al sustituyente, aparece en zonas en las que el polisacárido presenta una absorbancia importante en su forma nativa. El resultado final, en general, es una ampliación variable de las bandas ya existentes con escaso o nulo valor informativo.

En nuestra modesta opinión, estas limitaciones no dimanarían del método en sí, sino más bien de los escasos progresos realizados en el examen de materiales en forma de película. Si la suma de esfuerzos y efectivos de las personas interesadas en estos temas dan el fruto que es de esperar, adaptando a nuestro caso las técnicas espectrográficas diferenciales de I. R., necesidad ya prevista por autoridades en esta materia<sup>34</sup>, es lógico suponer que una buena parte de estas limitaciones actuales lleguen a desaparecer.

Los espectros n.º19, 20 y 21 son testimonio de la falta de especificidad a que venimos aludiendo. El autor ha preparado, partiendo de almidón nativo de maíz sendas películas de:

Núm. 19. Polisacárido no modificado.

Núm. 20. Material anterior, conteniendo el sustituyente  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ , modificado químicamente con propán 1.3 sultona. Preparación y depuración por electrodialisis, determinación del G. S. a partir del dializado ácido, se encontrarán descritos en págs. 61 y 62.

Núm. 21. Espectro referido a un modificado igualmente aniónico conteniendo la función,  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ , derivado en cuya preparación interviene un reactivo poco común, desde luego no comercial, 1, cloro.2, oxi.3 propansulfonato de sodio, para cuya preparación y empleo se dan amplias referencias en la pág. 60 y siguientes.

Comparando los tres espectros, se aprecia inmediatamente la existencia de una matriz común, los tres derivados de un mismo polisacárido. Las diferencias, que son estimables, resultan sin embargo muy poco específicas.

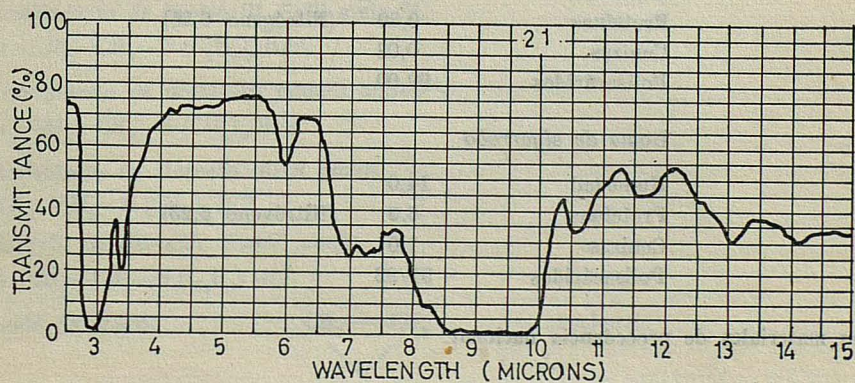
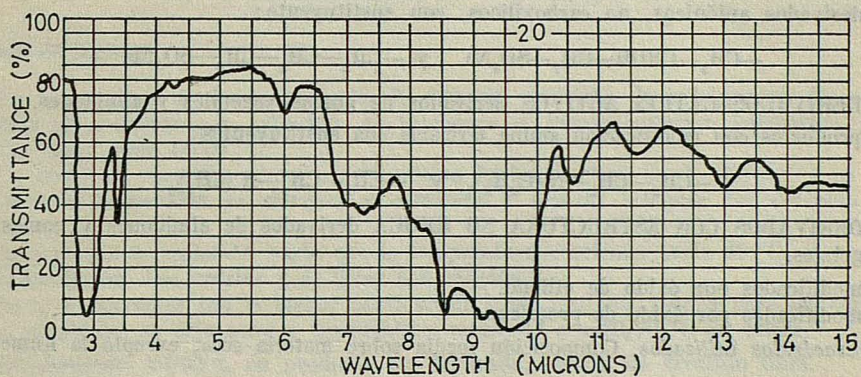
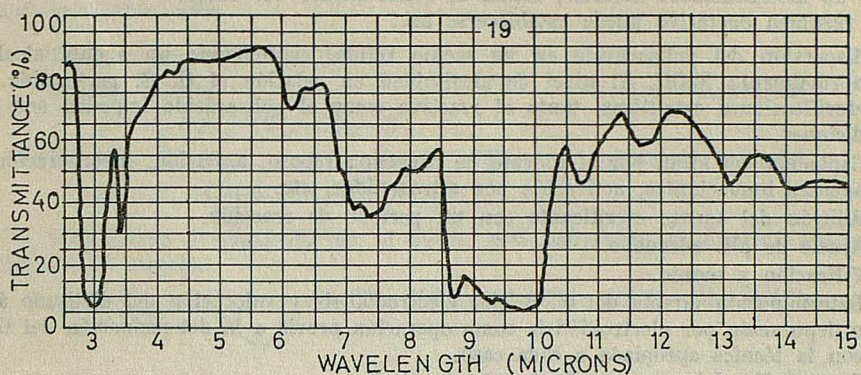
Una técnica suficientemente fina, que permita cancelar la absorbancia debida al polisacárido, registrando en forma diferencial las bandas debidas al sustituyente, tal como es frecuente en el examen de ciertos materiales bien en forma líquida o en solución, resolvería esta falta de información funcional que se aprecia en el examen de derivados químicos de polisacáridos, excepción hecha de los que comportan la función carbonílica en general o la carboxílica en particular, como es el caso del presente estudio.

## Capítulo dedicado a los diferentes hidrocoloides utilizados en el presente trabajo

Las celulosas modificadas que con distintos fines aparecen en el presente estudio, son productos comerciales bien definidos, fácilmente disponibles de distintos orígenes.

Este apéndice está dedicado a la preparación en el laboratorio, de aquellos materiales cuya adquisición como productos definidos, debiendo responder con garantía plena a los







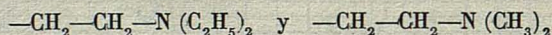
fines de identificación y control, resulte difícil. En algún caso, indicaremos cual, trataremos de modificaciones inéditas, según el conocimiento del autor.

El resumen operativo puede establecerse así:

1. — dispersión del polisacárido en un medio fluido, conteniendo un agente alcalino, normalmente NaOH. El nivel de alcalinidad en relación al G. S. perseguido. En eterificaciones catalíticas, tanto el reactivo como el polisacárido imponen sus condiciones.
  2. — Captación del álcali por el hidrato de carbono: reposo, agitación, incorporación de agentes humectantes, activación por ultrasonidos, etc.
  3. — Adición del agente eterificante con un periodo de reacción.
  4. — Ajuste de pH. adecuado.
  5. — Filtración y secado.
  6. — Determinación directa del G. S. por electrodiálisis y valoración del dializado ácido o depuración por electrodiálisis como operación previa a la determinación del G. S. con la técnica apropiada a cada caso.
  7. — Preparación del correspondiente espectro I. R.
- A. — DERIVADOS ANIONICOS cuya determinación de G. S. ha sido efectuada de acuerdo con las técnicas propuestas en el presente trabajo.
- a<sub>1</sub>. derivados carboximetilados de gomas y almidones
  - a<sub>2</sub>. derivados aniónicos, no carboxílicos, con sustituyente:



- B. — DERIVADOS CATION ACTIVOS derivados de gomas vegetales y almidones.
- b. productos con modificación amina terciaria con sustituyentes:



- C. — DERIVADOS CON ESTRUCTURA NO IONICA derivados de almidones y gomas vegetales.
- c<sub>1</sub>. modificados por óxido de etileno.
  - c<sub>2</sub>. modificados por óxido de propileno.

*Polisacáridos utilizados.* Composición media sobre materia seca, excepto la humedad.

*Almidón de maíz nativo*

Humedad	11,0 %	
Proteínas	0,30	(Nitrógeno 6,25)
Cenizas	0,08	
Polisacáridos	99,00	

*Goma de algarrobo*

Humedad	14,0	
Proteínas	6,0	(Nitrógeno 6,25)
Cenizas	1,0	
Polisacáridos	91/92	

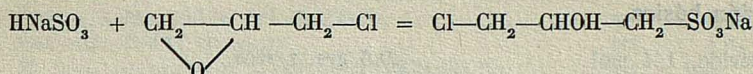
ambos materiales de procedencia nacional.



### Reactivos eterificantes

Cloro acetato sódico Q. P.	nacional
Propan sulfona	Henkel Internacional
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-)\text{O}$	
1, cloro. 2, oxi. 3, propansulfonato sódico.	preparación especial
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	

Una formulación desarrollada por el autor, está basada en el siguiente esquema y condiciones de reacción.



### Reactivos

$\text{HNaSO}_3$	80 grs.
$\text{H}_2\text{O}$	200 gms.
epiclorhidrina	71 grs.

### Modo de operar

En un matraz de fondo redondo de 500 ml. provisto de refrigerante de reflujo, termómetro sumergido y agitación, se introduce la mezcla anterior, calentando suavemente hasta unos 55/60 °C.

La masa en reacción, eleva por si misma la temperatura hasta 80/90° y en pocos minutos la suspensión se clarifica y comienza a separar cristales del derivado cloro sulfónico.

Se prolonga la agitación hasta que la temperatura descienda hasta 50 °C, se suspende la agitación, se deja enfriar y se filtra con succión.

Se lava dos veces con la menor cantidad de agua destilada precisa para impregnar la masa cristalina, se deja secar a temperatura ambiente o a 60/70 °C en estufa.

*Rendimiento.* 90/92 % en producto no depurado, exento de bisulfito libre.

### Reactivos eterificantes (continuación)

Bromhidrato de bromoetil dietil amina <sup>33</sup> .		
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{HBr.}$		
Bromhidrato de bromoetil dimetil amina <sup>33</sup> .		
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{HBr.}$		
Clorhidrato de cloroetil dietil amina.		
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{HCl.}$		
Clorhidrato de cloroetil dimetil amina.		
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{HCl.}$		
Oxido de etileno	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$	nacional
Oxido de propileno	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Naphtachimie



## Preparación de derivados aniónicos

Polisacáridos utilizados: Almidón de maíz nativo.  
Goma de algarrobo.

### Reactivos eterificantes

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	Cloro acetato sódico.
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-)_n\text{O}$	Propansultona.
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	(véase página anterior).

### Formulación básica

Polisacárido, 1/4 mol.	40,5 grs. s/seca.
Etol 96 % vol.	125,0 ml.
NaOH 5/N cantidad requerida al	G. S.
Eterificante, cantidad requerida al	G. S.

La solución de NaOH debe presentar la concentración recomendada para evitar conatos de hinchamiento, particularmente a G. S. superiores a 0,3. En general, el agua representará aproximadamente un 25 % en la mezcla hidroalcohólica utilizada como medio de suspensión.

### Modo de operar

La solución acuosa de NaOH se disuelve en la totalidad del alcohol. Se añade lentamente, mientras se agita, el polisacárido a la solución alcalina, a fin de conseguir una suspensión exenta de grumos.

Se continúa agitando 60' para favorecer la transferencia del álcali al polisacárido en la mayor proporción posible. El autor ha comprobado experimentalmente que, un método particularmente efectivo para favorecer este desplazamiento, consiste en someter la suspensión obtenida a la acción de un generador de ultrasonidos.

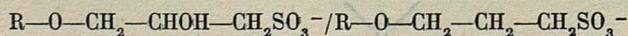
En condiciones de alcalinidad, concentración alcohólica, naturaleza del polisacárido, etc. rigurosamente idénticas, 30' de inmersión en un medio acuoso activado por ultrasonidos, dejan en la solución hidroalcohólica una proporción residual de NaOH notoriamente menor que aplicando a la mezcla cualquier tipo de tratamiento mecánico, incluso la acción de un desintegrador coloidal. Esta modificación en el curso de la fijación de álcali, representa una mejora sustancial en el balance final de la eterificación determinando mejoras sustanciales en el G. S. a igualdad de los otros factores.

A la suspensión del polisacárido alcalinizado, se añade la cantidad de agente eterificante requerido por el G. S. que se pretende alcanzar.

El cloro acetato sódico se disuelve en una cantidad limitada de agua, mejor en alcohol etílico 50 % para G. S. superiores a 0,2. La propansultona fundida (p. f. 30/31) se diluye con el doble de su peso de acetona y el cloroxipropan sulfonato de sodio, a causa de su baja solubilidad, tanto en agua como en alcohol, se incorpora previamente tamizado, favoreciendo el reparto por una agitación adecuada durante 10'. Se mantiene en estufa o baño de agua a 50 °C durante 8 horas, se neutraliza a pH. 8, se filtra y deja secar, primero a temperatura ambiente, luego en estufa a 60 °C.

Sobre el comportamiento en la depuración por electrodiálisis de derivados carboximetilados (págs. 35 y sig.), no resta nada que añadir a los comentarios ya hechos. Lo mismo puede decirse de la determinación del G. S. a partir de los datos suministrados por la electrodiálisis y la valoración directa.

Los derivados conteniendo los iones:





no producen floculado (pág. 12 materiales n.º 4 y 5) tal como se indicó. Unicamente concentran en la cara interior de la membrana anódica y las soluciones dializadas se presentan en su totalidad.

Las condiciones de electrodiálisis para estos derivados aniónicos, no carboxílicos, son las establecidas en la página 12 y no experimentan cambio sensible en su tratamiento, al pasar de derivados de gomas a los de almidones.

El G. S. efectivo en este grupo de derivados, se determina directamente valorando el dializado.

*Almidón sultonado G. S. 0,6 teórico.* Obtenido según la forma de operar, descrita en la página anterior.

*Datos analíticos.* (Discusión general del método, pág. 44).

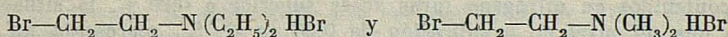
Peso residuo sólido del dializado	grs.	1,124
Consumo NaOH en meqv.	grs.	1,91
P. mol. sustituyente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	grs.	145
Sustituyente $1,19 \cdot 10^{-3} \cdot 145 =$	grs.	0,279
Polisacárido puro n/sustituido	grs.	0,848
$\text{G. S.} = 1,91 \cdot 10^{-3} \cdot 162 : 0,849 = 0,36$		

En forma idéntica se procede a la electrodiálisis y determinación del G. S. en derivados oxipropansulfónicos, sin más que sustituir en los cálculos, el p. mol. del sustituyente, 161.

## Preparación de derivados catiónicos

Polisacáridos utilizados: Almidón de maíz nativo.  
Goma de algarrobo.

## Reactivos eterificantes



## Formulación básica

Polisacárido, 1/4 mol.	40,5 grs. s/seca
Isopropanol 99,5 %	200,0 m. l.
NaOH 5/N 2,05 veces la requerida por	G. S.
Reactivo eterificante, requerido por	G. S.

Para reprimir un excesivo hinchamiento en el polisacárido, particularmente a G. S. elevados, consecuencia de la mayor proporción de NaOH y de agua, requeridas por la eterificación con aminas reactivas, se encontró conveniente sustituir el etanol por alcohol isopropílico, utilizando al mismo tiempo un volumen superior al mecánicamente necesario.

El autor encontró que, retirando hasta un 50% de fase líquida después de la alcalinización y antes de la incorporación del eterificante, a fin de no diluir excesivamente el medio, tan solo se sustraen cantidades de NaOH del orden 0,5 mol. de NaOH por mol. de polisacárido.

## Modo de operar

La solución acuosa de NaOH se vierte a la suspensión del polisacárido en isopropanol, mantenida en agitación. Tras 15' de agitación posterior a la adición del álcali, se abandona la mezcla 3 horas, con agitaciones intermitentes cada 30'. Al final de este período, se



decantan 100/120 m. l. de líquido hidroalcohólico. A la suspensión restante, se incorpora la cantidad de reactivo correspondiente al G. S. perseguido y de acuerdo con el p. mol. del mismo. El reactivo se añade disuelto en el doble de su peso de agua destilada. Se establece un período de reacción, 4 horas a 50 °C o 12 a temperatura ambiente.

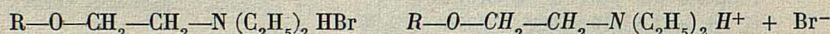
Se neutraliza la mezcla a pH. 3, se filtra y deja secar por sí solo.

#### *La electrodiálisis en el examen de derivados catiónicos.*

El valor de la electrodiálisis en la determinación del G. S. y en la identificación de polisacáridos catión activos, tiene dos vertientes bien definidas.

Por una parte representa el medio de depuración más lógico, sencillo y rápido, tal como se estableció en el estudio del G. S. de polisacáridos carboxílicos. Por otra constituye el medio exploratorio de la polaridad, más simple que pueda imaginarse. Si se piensa que, ambas operaciones, depuración y examen de la polaridad, se verifican en una sola determinación, operación que en conjunto representa no más de 60', parece sobradamente justificada nuestra confianza.

El valor de la identificación, basada en el transporte eléctrico de la micela:



es notablemente mayor por el hecho de que no existe, hasta donde nosotros sabemos, ninguna clase de determinación funcional aplicable directamente a polisacáridos catión activos, que al igual que se estableció para la función carboxílica, demuestre sin dejar lugar a dudas, tanto la existencia de la modificación, pág. 61 y sig.) como la cuantía de la misma (pág. 83 y sig.)

Tomando como base para el cálculo del G. S., el contenido en nitrógeno del derivado, cuando la modificación se asienta en polisacáridos ricos en proteínas, en su forma nativa, resulta difícil llegar a una conclusión. Las proteínas son sensibles a la acción del álcali utilizado en la producción de derivados catiónicos vía éter y a menudo el modificado depurado por electrodiálisis y floculado con alcohol, presenta un contenido en nitrógeno inferior al del polisacárido nativo. Este es el caso de las gomas vegetales.

En derivados catión activos de almidones, cuyos polisacáridos en su forma nativa presentan contenidos en nitrógeno raras veces superior a 0,05 %, la situación es más clara, dado que un nivel de modificación de 0,05 en G. S., representa un incremento en nitrógeno unas diez veces superior al contenido del polisacárido nativo, basándonos en modificaciones obtenidas según la receta anterior.

Sin embargo, a efectos de identificación, el comportamiento del polímero en la electrodiálisis es fundamental para aceptar el carácter catiónico del polisacárido.

Sobre el contenido diferencial en nitrógeno, el cálculo del G. S. se verifica siguiendo el mismo criterio general adoptado para los otros sustituyentes.

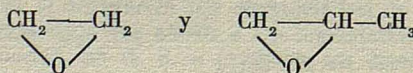
### **Preparación de derivados no ionógenos**

Polisacáridos utilizados:

Almidón de maíz nativo.

Gomas vegetales.

#### **Reactivos eterificantes**



La condensación de óxidos de etileno y propileno sobre polisacáridos, es extremadamente fácil y transcurre en condiciones suaves y a menudo con elevados rendimientos.



Como agente catalizador de la reacción se utilizan álcalis, normalmente NaOH, a nivel de 3-5% sobre peso de polisacárido.

Como medio de reacción puede indistintamente utilizarse, un alcohol de p. eb. bajo, agua para almidones y G. S. no superiores a 0,2 y finalmente medios sólidos constituidos por el polisacárido, el álcali finamente disperso y una cantidad de agua variable de acuerdo con el polisacárido, la temperatura de reacción y el G. S. previsto.

### Modo de operar

Se molutura en un molino de bolas el polisacárido, almidón de maíz, goma de guar o de algarrobo, con una cantidad de NaOH en escamas correspondiente al 5 % de su peso.

Se incrementa la humedad total de la mezcla hasta un 25 % mediante adiciones de Etanol/Agua 1 : 1: Se continua la moluturación hasta que el sonido metálico franco de las bolas indique una incorporación perfecta.

La mezcla resultante se introduce en un recipiente que pueda soportar una sobrepresión de 5,5/6 atm. provisto de una válvula que será utilizada sucesivamente para practicar vacío en su interior y para introducir el óxido de propileno o de etileno a favor de dicha depresión.

El trabajo con óxido de propileno (p. ebull. 34 °C) no demanda ninguna precaución especial y puede medirse, trasvasarse y manipular sin más precauciones que las exigidas por el éter de petróleo de un p. eb. parecido.

El trabajo con óxido de etileno requiere ciertas atenciones instrumentales y de manipulación. Para la finalidad que perseguimos, resulta más indicado operar con soluciones alcohólicas, que pueden prepararse fácilmente y pueden manipularse en la misma forma del óxido de propileno líquido.

En las condiciones experimentales descritas, 4 a 5 horas a 45 °C bastan para fijar óxido de propileno en una goma vegetal o almidón, hasta niveles de G. S. = 1. Trabajando con soluciones alcohólicas de óxido de etileno las condiciones experimentales son prácticamente las mismas, pero también tiene lugar la condensación por un reposo de 18/24 horas a temperatura ambiente y agitaciones intermitentes.

Las cantidades de óxido, se calculan de acuerdo con sus respectivos p. mol. y en relación al G. S. deseado. El polisacárido una vez modificado, se diluye con alcohol y la suspensión resultante se neutraliza a pH. 6/6,5 y filtra y seca en la forma acostumbrada.

### La electrodiálisis en el examen de derivados no ionógenos

Como la determinación del G. S., cualquiera que sea el método utilizado, requiere una depuración previa, éste es valor de la electrodiálisis en este grupo de derivados.

La escasa migración de los derivados oxialquil bajo la acción de un campo electros-tático, hace imposible establecer conclusiones tan concretas como en el caso de derivados anión y catión activos. En realidad, un comportamiento similar, más bien idéntico, presentan toda la familia de alquil derivados, supuesto que el sustituyente y el G. S. sea compatible con el carácter de solubilidad en agua.

Considerando que los derivados no ionógenos comienzan a hincharse en alcoholes de bajo p. mol. para G. S. elevados, los intentos de eliminación salina por extracción, quedan excluidos llegado este momento, no restando otro medio práctico que la electrodiálisis.

Las páginas 22, 23 y 24 fueron dedicadas al estudio detallado de un típico problema de esta familia de derivados. Los derivados en cuyo beneficio se utilizó la electrodiálisis, fueron dos productos comerciales de gran difusión y en ningún caso quedó la menor duda sobre la utilidad del método de depuración por electrodiálisis. La espectrografía de I. R., demostró cumplidamente cuanto decimos en este momento. El examen del G. S. es siempre un problema de determinación de un alcóxilo. P. V. Morgan estableció ciertas<sup>34</sup> modificaciones al método clásico de Zeisel adaptándolo a estos modificados.



## Conclusiones

- 1.º—Presentamos un nuevo método de determinación del G. S. en polisacáridos con modificación carboxílica, basado en la electrodiálisis de sus soluciones acuosas.
- 2.º—El efecto de la electrodiálisis es controlable, permitiendo, desde la eliminación de los componentes salinos accesorios, sin cambio apreciable de pH., hasta la conversión de las sales en los ácidos libre o su detención en un punto intermedio.
- 3.º—La electrodiálisis pone inmediatamente en evidencia el carácter polar del polisacárido, si es que lo posee.
- 4.º—La conversión sal/ácido, es cuantitativa y corresponde exactamente al G. S., dentro de la exactitud de los medios puestos en juego.
- 5.º—La conversión de las sales en los ácidos poliméricos depurados, tiene lugar sin aportación de ningún reactivo.
- 6.º—Los ácidos carboxílicos producidos por electrodiálisis presentan, dentro del cuadro de materiales examinados y con la única excepción del ácido algínico, la característica particular de ser lípidamente dispersibles en agua, en su forma ácida.
- 7.º—La volumetría directa de estas dispersiones, tal y como resultan de la electrodiálisis y una suave calefacción posterior, suministra los datos para el cálculo del G. S.
- 8.º—El tiempo requerido par una determinación completa de un G. S., dentro del cuadro de los derivados carboxílicos examinados, es una fracción, normalmente 1/4 parte del requerido por cualquiera de los métodos aceptados como exactos y de empleo general.
- 9.º—La reproducibilidad del método propuesto es muy satisfactoria y su exactitud, comparada con los dos métodos aceptados generalmente como los más perfectos y de utilización completamente general, se halla al mismo nivel.
- 10.º—La conversión de las sales en ácidos libres por electrodiálisis, no sólo tiene lugar con los ácidos carboxílicos sino también con derivados sulfónicos, al menos con los derivados que han sido preparados y examinados en el presente estudio.
- 11.º—Se establecen las técnicas para la identificación de derivados carboxílicos y su diferenciación de otros derivados anión activos, por espectrografía de I. R., operando con películas obtenidas a partir de soluciones acuosas, en condiciones controladas.
- 12.º—Se describe por primera vez en publicación académica, la preparación de derivados oxipropansulfónicos, examinando su comportamiento a la electrodiálisis, determinando el G. S. partiendo de sus dializados y registrando su espectro I. R.
- 13.º—Se presenta una colección de espectros I. R. correspondientes a polisacáridos con modificaciones aniónicas y no ionógenas.
- 14.º—Se estudia experimentalmente las limitaciones de la espectrografía I. R. en el examen de polisacáridos modificados, al menos siguiendo las actuales técnicas.

## BIBLIOGRAFIA

1. BROWN y HOUGHTON. J. *Soc. Chem. Ind.* 60.254T (1941).
2. SCHMIDT CELLULOSECHEN. 13.129 (1.932).
3. EYLER. *Anal. Chem.* 19.24 (1947).
4. FEIGL F. *Qualitative Analysis by Spot Test*. N. Y. Nordemann Co. 1939
5. CALKINS V. P. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15.762 (1943).
6. SACURADA J. J. *Soc. Chem. Ind. Japan* 31.19 (1938).
7. HERRERA A. *ION* 5. 18 (1958).
8. DONNAN F. G. *Zeit. f. Electrochem.* 17.572 (1911). Resumido en Zsigmondy. *Coloide-química*. Ed. Calpe, 1923.
9. NEWBURGER S. H. *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* 18 Dic. (1952).



10. NEWBURGER S. H. *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* 19 Mayo (1955).
11. MORRIS y SALMON. *Anal. Chem.* 35.600 (1963).
12. SOEDDING H. *Advanc. Carboh. Chemistry* 19 (1964) 23 Academic Press. N. Y.
13. SZYMANSKY L. A. *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, N. Y. 1964.
14. CRAMER y STEINLE. *Liebigs Ann. Chem.* 595 (1955) 81.
15. SCHOCH T. J. *Methods of Carbohydrate Analysis*. Vol. IV, pg. 157.
16. CASU B. *Die Stärke*. 17 (1965) 386.
17. TSUBOI M. *J. Polym. Sci.* 25 (1957) 159.
18. PARKER F. S.: *Bioch. Biophysic Acta*. 42 (1960) 513.
19. CRAMER F.: *Chem. Ber.* 91 (1958) 308.
20. BARKER S. A.: *Methods of Biochemical Analysis*. Vol. 3. Interscience New York 1965, pg. 213.
21. HIGGINS H. G.: *J. Polym. Sci.* 51 (1961) 59.
22. CASU B.: *J. Polym. Sci.* 7 (1964) 171.
23. Trabajo del autor, no publicado.
24. WHISTLER R. L.: *Ind. Gums. Acad. Press*, 55 (1959). Academic Press N. Y. y Lond
25. E. PACSU: *Textile Research Journal* 19 (1949) 790.
26. SAMEC M.: *Resumen de Chem. Abstracts*, 1954, 11842a.
27. SAMEC M.: *Die Stärke* 6 (1954) 87.
28. SAMEC M.: *J. Polym. Sci.* 23 (1957) 801.
29. W. F. VOGEL: *Die Stärke* 4 (1962) 113.
30. CASU B.: *Die Stärke* 12 (1965) 386.
31. G. H. EDWARDS: *Die Stärke* 4 (1966) 105.
32. J. R. VAN DER BIJ y W. VOGEL: *Die Stärke* 4 (1962) 116.
33. *Organic Syntheses Coll.* Vol. 2 pg. 188 (1943).
34. STARCH. R. L. WHISTLER y E. F. PASCHALL. Vol. 2 pg. 333. Academic Press N. Y. y Lond. 1967.



# MOLECULAR STRUCTURE OF THE COPPER COMPLEXES

## II. INFRARED SPECTROSCOPIC EVIDENCE OF $\text{Cu}^{2+}$ ION INTERACTION WITH ANILINE DERIVATIVES

P O R

D. CRACIUNESCU and D. OANCEA\*

Institute of Physical Chemistry of the Rumanian Academy\*\*

### Summary

Complexes of  $\text{Cu}^{2+}$  with paraamino diethylaniline, paraamino-2-chlorodiethylaniline have been prepared and characterized. These contain chloride, bromide and SCN anions. The characteristic I.R. absorption bands of  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  groups are assigned and their shifts after coordination are discussed. The mode of bonding of the  $-\text{SCN}$  group in the complex thiocyanates was established; we have also examined spectroscopically the effect of the coordination on the  $-\text{NH}_2$  bond in a series of xylydines (2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5 dimethylaniline).

### Introduction

It is very interesting the possibility to establish some relations between the effect of various substituents in the aniline's ring, and, on the other hand, the physico-chemical and spectral properties of  $\text{Cu}^{2+}$  — substituted aniline complexes<sup>1</sup>.

Kinetic and I.R. studies by Craciunescu and collab.<sup>2-5</sup> on the relations which exists between the "substituent effect" of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$  groups introduced in the aniline's cycle, and, the stability, physico-chemical comportament and catalytic effect of the  $\text{Cu}^{2+}$  complexes, have been conducted to the best knowledge of the  $\text{Cu}^{2+}$  complexes. The general type of ligand,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NR}_3\text{R}_4$  (where  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  or  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ , alkyl group), present a great importance as antituberculostatic agent "in vitro" and in the photographs techniques<sup>6</sup>.

Also, are well-known a series of complexes formed by paranitrozodimethylaniline  $\text{NO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$  and paranitrozodiethylaniline  $\text{NO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>7</sup>; in the same line we have mentioned the growing in the aniline's basicity, after the substitution of the hydrogen aminic atoms with an  $-\text{C}_2\text{H}_5$  or  $-\text{CH}_3$  group<sup>8</sup>.

In the present paper, the structure of a few  $\text{Cu}^{2+}$  complexes with paraminodiethylaniline  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  and paraamino-2-chlorodiethylaniline  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  was studied by the means of I.R. spectra. The mode of bonding of the ligands (by  $-\text{NH}_2\text{OR}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  groups) and of the SCN group (in complex thiocyanates) was established.

\* Department of Physical Chemistry, Bucharest University, 13, Bd. Republicii Bucharest - Rumania.

\*\* 23, Dumbrava Rosie, Bucharest - Rumania.



## Experimental section

### Materials

Paraaminodiethylaniline  $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  and paraamino-2-chlorodiethylaniline  $\cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  were obtained from "ANDENO NV HOLLAND" Laboratories, and were used without further purification. Various dimethylanilines (xylidines) were obtained from the "Dr. Suchardt-München".

### The synthesis of the complexes

The  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}]$  and  $[\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{L}]$  complexes (where  $\text{L} = \text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) were prepared using anhydrous ethanol as solvent, after the general method utilized by Craciunescu, Fruma<sup>9</sup> and Schilt<sup>10</sup> for the synthesis of  $\text{Cu}^{2+}$  complexes with xylidines, 2-chloro-6-methylaniline and 2-methyl-5-chloroaniline. Practically we have reactioned the stoichiometric amounts of copper halogenide with the ligand ( $\text{Cu}^{2+}$ ; ligand = 1:2), in the minimum amounts of ethanol (with vigorous stirring at  $80^\circ \text{C}$ ).

Addition of ether and subsequent cooling precipitates the complexes. The dark coloured chloro-complexes was filtered on the  $\text{S}_4$ , washed with a slightly amount of ether, and kept in a vacuum dessicator over  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The chlorocomplexes are, also, dark in colour. The chloro- and bromocomplexes are stables at atmosphere.

For the synthesis of the thiocyanatocomplexes we have utilised the method proposed at first by Brezeanu<sup>11</sup>. This method (general procedure for the synthesis of iodide and thiocyanate -  $\text{Cu}^{2+}$  complexes), has been also utilised in the synthesis of  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}]$  complexes ( $\text{L}$  = various dimethylanilines and consist in the reaction of the ligands (dissolved in the minimum amount of ethanol) with a  $\text{CuCl}_2$  dilute solution (stoichiometry =  $\text{Cu}^{2+}$ ; ligand = 1:2), in which, in prealable was added (under vigorous stirring) an excess of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in minimum amount of bidistilled water.

The final reaction (precipitation of the thiocyanatocomplexes) occurs under vigorous stirring at the ordinary temperature.

The  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}]$  complexes (where  $\text{L}$  = paraaminodiethylaniline and paraamino-2-chlorodiethylaniline) are dark coloured, insolubles in water and ordinary solvents. The complexes are filtered on  $\text{S}_4$ , washed with ether and are deposited in a vacuum dessicator over  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

The  $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}]$  complexes (where  $\text{L}$  = 3,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5 xylidine) are prepared (after the Craciunescu<sup>12</sup> and Ahuja<sup>12a</sup> methods. The precipitates are insoluble in water, green coloured. The complexes were washed with ether and maintained in a vacuum dessicator over  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

The  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$  complexes are very different coloured (from green to dark-brow), passing from the symmetric positions of the  $-\text{CH}_3$  groups in the anilines cycle to the asymmetric positions.

We have mentioned that, the Ahuja and Nuttall<sup>12a</sup> have prepared only the first three complexes  $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}]$  (in the xylidines series) and have studied only the domain 200-500  $\text{cm}^{-1}$  (par infrared spectra).

### Analytical procedure

Copper has been determined after the decomposition of the complexes with a  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  mixture, as  $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{SCN})_2]$ ; nitrogen was estimated by the Kjeldhal



# MOLECULAR STRUCTURE OF THE COPPER COMPLEXES

technique, chloride and bromide by  $\text{AgNO}_3$  titrations. The analytical results are summarised in Table 1.

TABLE 1

The summary of the analytical results for the newly syntdetised complexes.

Complexes	Cu Calc.	N Calc.	Cu Found	N Found
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$	13,97	12,12	13,64	13,04
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{L}$	11,11	9,70	11,17	9,84
$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}$	12,32	11,04	12,37	11,12
$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}_1$	11,12	9,98	11,18	10,01

L = paraaminodiethylaniline  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

$\text{L}_1$  = paraamino-2 chloro-diethylaniline  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

## Infrared spectra

The infrared spectra were obtained with an "Carl Zeiss Jena" UR 10 Spectrophotometer" using Nujol suspensions between rock salt plates and by KBr pellet technique.

## Results and discussion

In order to explain the mode of bonding of the ligands (by  $-\text{NH}_2$  or  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  groups) around  $\text{Cu}^{2+}$ , we examined, in detail, the I.R. spectra of the complexes, especially in the region  $1200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ . We have evidentiated, spectroscopically an important interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $-\text{NH}_2$  bonds of the ligands.

For the  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bonds in the our complexes, we assigned the following bands, according to different authors<sup>12-16</sup>:

$\delta \text{NH}_2 = 1610 - 1635 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{NH}_2$  sym and  $\nu \text{NH}_2$  asym =  $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{C}-\text{NH}_2 = 1220 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , (for the aromatic carbon)  $\nu \text{C}-\text{NH}_2 = 1180 - 1200$  (for the aliphatic carbon). In connection with the I.R. absorbance particularities of the  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in the cited complexes, we examined, also, the I.R. spectra of the pure diethylaniline (table 2).

TABLE 2

The effect of the coordination on the characteristic absorption bands ( $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), of the bonds  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ar}-\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  and for the new synthetised complexes  $-\text{cm}^{-1}-$

Substance	$\nu \text{N}^x\text{-C}$	$\nu \text{N-C}$ arom	$\nu \text{N-C}$ aliph	$\delta \text{NH}^x_2$	$\nu_s \text{NH}^x_2$	$\nu_{as} \text{NH}_2$	$\text{C-N}^x$	$\text{Cu-S}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	1280	—	—	1620	3395	3480	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	1268	1205	—	2830 <sup>1</sup>	—	—	—
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{L}$	1280	1270	1205	1585	3310 <sup>2</sup>	3450 <sup>2</sup>	—	—
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{L}$	1210	1270	1190	1555	xxx	xxx	—	—
$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}$	1195	1270	1170	1510	xxx	xxx	2090 + 2170 2175	460
$\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}_1$	1210	1260	1205	1580	3330	3430	+ 2100	475



L = paraaminodiethylaniline ( $-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )  
 L<sub>1</sub> = paraamino-2 chlorodiethylaniline  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   
 N = nitrogen atom of the diethylaniline ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )  
 N<sup>\*</sup> = nitrogen atom of the aniline  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$   
 N<sup>xx</sup> = nitrogen atom of the SCN group

1. The characteristic absorption band of the aromatic  $-\text{NR}_2$  group is interfered (superposed) with the CH aromatic bands.

2. Aplatized bands, interfered (superposed) with the valence vibrational band of the  $-\text{CH}$  bonds.

xxx In this region it is impossible to attribute some bands; all the bands are very aplatized.

We mention that the relevance of the I.R. spectra of the paraamino diethylaniline and paraamino-2-chlorodiethylaniline, are very difficultly (in the view to assume the  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  and  $-\text{NH}_2$  bands); these substances are at our disposal only in the chlorhydrate or sulphate form, and for this reason, the separation of the pure bands  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in the mentioned ligands are very ambiguously (the HCl or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecules could be interacted with  $-\text{NH}_2$  group or with  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  group).

It will be really interesting to appreciate the degree of the  $\text{Cu}^{2+}:\text{NH}_2$ -interactions (after the values of the  $\nu\text{NH}_2$  sym,  $\nu\text{NH}_2$  asym displacements in the complexes, which have determined the value of the force constant of the  $-\text{NH}_2$  bond).

In a precedent work on the relations between the strength of  $\text{Cu}^{2+}:\text{NH}_2$  interaction in the  $\text{Cu}_2^{2+}$ -dimethylanilines complexes<sup>12, 12a</sup> and the values of the  $\nu\text{NH}_2$  sym and  $\nu\text{NH}_2$  asym displacements (after the coordination), we have obtained good agreements between the growth of the  $\text{Cu}_2^{2+}:\text{NH}_2$  interaction and the estimation of the  $\pi$  electronic charge localised on the nitrogen atom of the  $-\text{NH}_2$  group, in the various dimethylanilines (by the estimative method of the "substituent effect").

Unfortunately, the differences between the  $\pi$  electronic charge of the nitrogen atom of the  $-\text{NH}_2$  group (and respectively  $-\text{NR}_2$  group) are extremely poorer, and, instead of this observation the differences between the values  $\nu\text{NH}_2$  sym,  $\nu\text{NH}_2$  asym for the  $\text{Cu}^{2+}$ -complexes with paraaminodiethylaniline and paraamino-2-chlorodiethylaniline are very smaller (table 2).

We mention, in accord with Macarovici, Barvinok, Linett, Craciunescu and Oancea<sup>12-16</sup> that after the coordination the assigned  $-\text{NH}_2$  bands are shifted to smaller wave numbers, and modified (generally depressed) in their intensity, comparatively with the I.R. bands of the  $-\text{NH}_2$  in the free ligands; this phenomenon occurs also in the case of the C-N<sup>\*</sup> band (N<sup>\*</sup>-nitrogen of the aniline) — 1230 - 1290  $\text{cm}^{-1}$  —<sup>13</sup>, as in table 2 and 3.

TABLA 3

Substance	$\nu\text{C-N}$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu_s\text{NH}_2$	$\nu_{as}\text{NH}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$
L = xylydine 3,4	1275	1630	3395	3485	—
[CuSO <sub>4</sub> · 2L]	1115	1585	3240	3290 610 645 +	1115
L = xylydine 2,5	1285	1630	3395	3485	
[CuSO <sub>4</sub> · 2L]	1110	1595	2600 <sup>x</sup>	2900 <sup>x</sup> 635	1120
L = xylydine 2,4	1280	1630	3395	3475	
[CuSO <sub>4</sub> · 2L]	1110	1590	2900 <sup>-</sup>	3300 <sup>xx</sup> 640	1120
L = xylydine 3,5	1180	1620	3395	3480	
[CuSO <sub>4</sub> · 2L]	1110	1608	3225	3310 610 + 645	1115

x Superposed (interfered) bands (C-H aromatic vibrations)

xx One very large band, formed by the same interference (C-H aromatic vibrations).



For the two discussed diethylanilines, the coordinative bond could be realised by the  $\text{—NH}_2$  group or by the  $\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$ .

We mention, preliminarily, that in the diethylaniline the basicity growth in raport with the pure aniline<sup>8</sup> (by the substitution of the hydrogen atoms of the aminic group with  $\text{—C}_2\text{H}_5$  groups, the basicity is considerably increased). Despite this observation, is also important to mention that there are steric reason associated with the presence of the  $\text{—C}_2\text{H}_5$  groups, which does not permitted the realisation of the bond  $\text{Cu}^{+2}\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$ . It is, in this order of things, impossible to obtaine the chlorhydrate of the pure diethylaniline by the direct reaction between the diethylaniline and concentrated HCl. Probably, the ligands used in this work are obtained by the bond of the HCl and, respectively  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at the  $\text{—NH}_2$  group of the substituted diethylanilines.

The examination of the Table 2, support well our hypothesis, that the coordinative bond is realised only by the  $\text{—NH}_2$  groups; The  $\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$  are not implied in the coordinative bond. In verity, (in raport with the classically assumed bands  $\text{—NH}_2$  and  $\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$  in aniline and diethylaniline), in the discussed complexes are shifted, and modified in their intensity only the bands of the  $\text{—NH}_2$  groups and of the  $\text{C—N}^\pi$  band ( $\text{N}^\pi$ -nitrogen of the aniline molecule). Minor changes are observed, after the coordination in the field of the  $\nu\text{N—C}$  (aliphatic carbon),  $\nu\text{N—C}$  (aromatic carbon of the bond  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$  bands. Table 2.

Another interesting aspect of the I.R. study consiste in the possibility to establish the mode of bonding<sup>17-20</sup> of the  $\text{—SCN—}$  group in the complexe thiocyanates: the group  $\text{—SCN—}$  may be bounded to  $\text{Cu}^{2+}$  through sulphur atom ("thiocyanate structure" like KSCN) or through nitrogen atom ("isothiocyanate structure" like  $[\text{Cu}(\text{benzidine})(\text{NCS})_2]^{20}$ ).

The I.R. spectroscopic evidence of the mode of bonding for the SCN group, consist in the appreciation of the specific  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  absorbtion in the two mentioned situations. Spacu<sup>17-18</sup> Craciunescu and Oancea<sup>12</sup> has been utilised the absorbance of the  $\text{—C}\equiv\text{N}$  bond ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ) in the view to discern between the "thiocyanate" or "isothiocyanate" bond in the  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  complexes. In verity, in accord with the Spacu and Basolo<sup>18-19</sup> observation the metal-SCN bond is associated with a strong band located at the wave numbers greater than  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ), an another band at  $450\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ . with the absence of the third band (characteristic for the  $\text{M—SCN}$  bond located at  $880\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ ).

In the same way, Macarovici and Micu-Semeniuc<sup>13-23</sup> have been noticed the presence of the following bands from the  $\text{—C}\equiv\text{N}$  bond in the well-definite  $[\text{Cu}(\text{benzidine})_2(\text{NCS})_2]$  complex: a very intensive band at  $2120\text{ cm}^{-1}$ , two intensive bands at  $2095$  and  $2070\text{ cm}^{-1}$  and an intensive absorbtion in the  $900\text{ cm}^{-1}$  region.

In the case of our discussed complexes, we have observed (for the  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}]$  complexes, in which  $\text{L} = \text{paraaminodiethyl anilint and, respectively, paraamino-2-chlorodiethylaniline}$ ) a strong absorbtion band centered at aproximately  $2170\text{ cm}^{-1}$  and  $2100\text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ) and, an another bond, at  $475\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ metal—S}$ ).

The complexes did not present any absorbance in the  $900\text{ cm}^{-1}$  region. We assume, a thiocyanate structure; the coordinative bond (ligand  $\rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ) is done by the  $\text{—NH}_2$  group (fig. 1).

The  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$  complexes (in which  $\text{L} = \text{all the xylydine series}$ ), present an interesting aspect of the  $\nu\text{NH}_2$  sym  $\nu\text{NH}_2$  asym,  $\nu\text{C—N}$  hands, after the coordination.

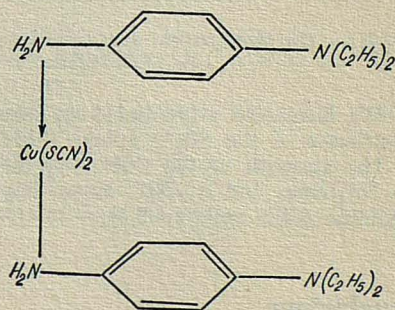


FIG. 1. — The molecular structure of the  $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}$  complex  
( $\text{L} = \text{paraaminodiethylaniline and its derivatives}$ ).



The  $\nu \text{NH}_2$  sym and  $\nu \text{NH}_2$  asym values are depressed in the same line in which decreased the  $\pi$  electronic charge of the nitrogen atom of the  $\text{NH}_2$  groups; this observation supports our precedent remark (on the similary phenomenon in the iodo, thiocyanato and chlorocomplexes of  $\text{Cu}^{2+}$  with xylidine).

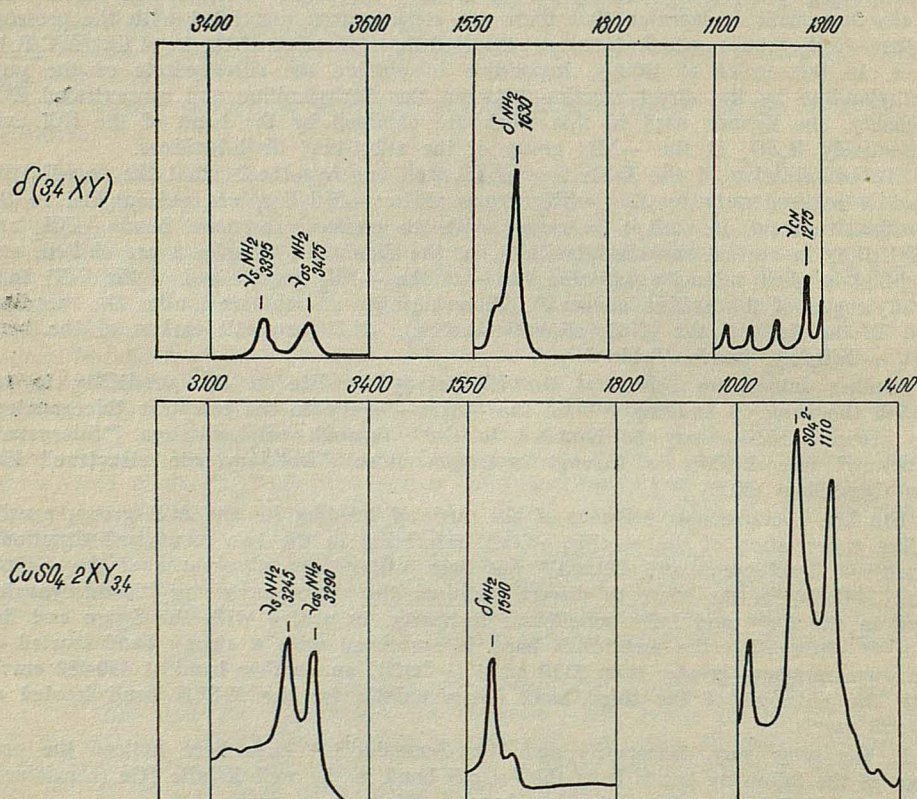


FIG. 2. — The characteristic displacements of the  $\delta \text{NH}_2$ ,  $\nu \text{NH}_2$  sym,  $\nu \text{NH}_2$  asym,  $\nu \text{C-N}$  bands for the  $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{L}$  (XYLIDINE 3,4) complex, in raport with the pure 3,4 XYLIDINE.

We have also evidentiaded an important absorbance in the region of the particular absorbance of the  $\text{SO}_4^{2-}$  anions (610-680  $\text{cm}^{-1}$  and 1130-1180  $\text{cm}^{-1}$ ).

The strength of the  $\text{Cu}^{2+}:\text{NH}_2$  interaction is proportionally with the values of the  $\Delta \nu \text{NH}_2$  sym and  $\Delta \nu \text{NH}_2$  asym displacements in the mentioned sequence of ligands (xylidine 3,4 > xylidine 3,5).

## Conclusions

1. We have determined (by an I.R. study of the new prepared complexes), that the coordinative bond in the  $[\text{CuX}_2 \cdot 2\text{L}]$  series ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{L} = \text{paraaminodiethylaniline}$  and  $\text{paraamino-2-chlorodiethylaniline}$ ) is realised by the intermedium of the  $-\text{NH}_2$  groups. The bond of the  $-\text{SCN}$  group in thiocyanato-complexes is, essentially, an metal-sulphur bond.



2. We have evidenced, in the series of  $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}]$  ( $\text{L} = 2,3; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5$  xylydine) good agreements between the values of the  $\Delta \nu \text{NH}_2$  sym and  $\Delta \nu \text{NH}_2$  asym displacements (and consequently the strength of  $\text{Cu}^{2+}:\text{NH}_2$  interaction) and the estimation of the  $\pi$  electronic change of the  $-\text{NH}_2$  groups in the xylydine class (taking into consideration the estimative "substituent effect").

## Acknowledgments

The authors greatly acknowledge to Dr. Van de Moeve, Marketing Manager of the Firm "ANDENO NV HOLLAND" for the samples of utilised ligands.

The assistance of the "Laboratory of Organic Synthesis Dr. Suchardt München" (various samples of xylydine) are also greatly acknowledged.

## BIBLIOGRAPHY

1. P. SPACU, M. BREFEANU, C. GHIORGHIU, O. CONSTANTINESCU and I. PASCARU: *An. Univ. Bucuresti, Sec. St. Nat.* 15, 81 (1964).
2. D. GRACIUNESCU and AL. FRUMA: *Rev. Roumaine Chim.*, 14, 653 (1969).
3. D. GRACIUNESCU, AL. FRUMA and C. GHIRVU: *Rev. Roumaine Chim.* 15, 121 (1970).
4. D. GRACIUNESCU and AL. FRUMA: *Rev. Real. Acad. Cienc. Exacts.* (Madrid), in print, february 1970.
5. D. GRACIUNESCU, AL. FRUMA and C. GHIRVU: *Inorganica Chim. Acta* in print, february 1970.
6. V. BELOVITA and A. MACTENA: *Gazz. Chim. Ital.* 97, 135 (1967).
7. S. CONDORELLI and S. MUSUMECI: *Boll. Sed. Acad. Gioemia Catania* 4, 10 (1966).
8. C. D. NENITESCU: "Introducere in chimia organica", Bucuresti, (1962) p. 200.
9. D. GRACIUNESCU and AL. FRUMA: *Coll. Czech. Chem. Commun.* in print. August 1970.
10. A. SCHILT: *Canad. J. Chem.*, 45, 2459 (1967).
11. M-BREZEANU, C. GHIORGHIU and F. ZALARU: *An. Univ. Bucuresti Sec. St. Nat.*, 15, 139 (1966).
12. D. GRACIUNESCU and D. OANCEA: Private Communication.
- 12a. I. S. AHUJA and R. NUTTAL: *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1965).
13. GH. MACAROVICI, G. SCHMADT and E. HAMBURG: *Rev. Roumaine Chim.* 9, 51 (1964); 14, 357 (1969).
14. E. HAMBURG: *Rev. Roumaine Chim.* 10, 677 (1965).
15. A. BARVINOK: *Zh. Neorg. Khim.*, 10 (8), 1749 (1965).
16. J. W. LINETT: *Trans. Faraday Soc.* 41, 223 (1945).
17. P. SPACU and M. BREZEANU: "Chimia combinatiilor complexe", Bucuresti, (1969), p. 218.
18. P. SPACU and D. CAMBOLI: *Rev. Roumaine Chim.*, 11, 157, (1966).
19. F. BASOLO, L. BURMEISTER and W. H. BRADLEY: *Inorg. Chem.*, 3 1201 (1964).
20. A. NICULA, R. MICU-SEMIENIUC and GH. MACAROVICI: *Rev. Roumaine. Chim.* 14, 1329 (1968).



## REACCIONES DE SALES ANHIDRAS DE TALIO (I) DE ANIONES OXIDANTES CON CLORURO DE ACETILO

P O R

V. RIERA y R. USÓN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

### Summary

The behaviour of anhydrous thallium (I) chlorate, bromate, iodate and perchlorate in reactions with acetyl chloride has been studied. Free halogens are evolved and solid  $[\text{Tl}(\text{III})\text{Cl}_6] \text{Tl}_3\text{I}$  is isolated in the reactions with halate salts, but there is not change with the perchlorate.

En un trabajo anterior<sup>1</sup> hemos estudiado la reacción del nitrato de talio (I) frente al cloruro de acetilo. Esta reacción es "anómala" pues si todos los nitratos metálicos se descomponen en  $\text{ClOAc}$  desprendiendo óxidos pardos de nitrógeno y formando cloruros o cloroacetatos metálicos, el nitrato de talio se transforma en el clorocomplejo  $[\text{Tl}(\text{III})\text{Cl}_6] \text{Tl}_3\text{I}$  y no se aprecia desprendimiento de ningún gas que contenga nitrógeno ya que el nitrato se transforma en compuestos orgánicos, solubles en el reactivo.

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento frente al cloruro de acetilo de las sales anhidras de talio (I): clorato, bromato, iodato y perchlorato, sales todas ellas de aniones oxidantes. El objeto de su realización estribaba en comprobar si el comportamiento anómalo del  $\text{NO}_3\text{Tl}$  se debía únicamente a las propiedades específicas de esta sal de talio o más bien era el comportamiento general de sales de talio (I) en el caso de que las condiciones de reacción fuesen oxidantes.

#### 1. La reacción del clorato de talio (I) con cloruro de acetilo.

El clorato de talio (I), preparado como se describe en la parte experimental, reacciona con extraordinaria violencia con el cloruro de acetilo, con luz viva y abundantes vapores en los que se comprueba la existencia de cloro. Sin embargo, realizado el proceso a la temperatura del cloruro de acetilo fundente ( $-112^\circ\text{C}$ ) lo que se logra con un baño de nitrógeno líquido, permite su control ya que transcurre con ligero amarilleamiento del medio líquido y sin desprendimiento ni de luz ni de gases de manera tumultuosa. Después del mantenimiento en agitación magnética durante 24 horas se llega a un sólido amarillo claro, y a un líquido de color amarillo más intenso que el del sólido.

Realizadas las operaciones de filtrado y lavado, se identifica positivamente talio (III) en el filtrado, y el análisis del sólido una vez seco, lleva a su formulación como  $[\text{Tl}(\text{III})\text{Cl}_6] \text{Tl}_3\text{I}$ .



## 2. La reacción del bromato de talio (I) con cloruro de acetilo.

La adición de las primeras gotas de cloruro de acetilo sobre el bromato de talio (I) produce una reacción casi explosiva, con luz vivísima y fuerte desprendimiento gaseoso, donde se identifica bromo y cloro; realizada la reacción con cloruro de acetilo a  $-78^{\circ}\text{C}$  y el sólido a  $-30^{\circ}\text{C}$ , sigue con las mismas características de violencia acusada. Pasado este momento inicial se agita magnéticamente todo el conjunto reaccionante que va aclarando desde un color negro-pardo al amarillo algo sucio; en el sólido amarillo se observan pequeñas partes negras de materia orgánica carbonizada.

El lavado del sólido con éter anhidro, después de la filtración, lleva a disolver los grumos negros, por lo que un lavado prolongado permite llegar a un sólido suelto, amarillo claro. El filtrado obtenido contiene talio (III).

El sólido seco analizado resulta  $[\text{Tl}(\text{HCl}_6)] \text{Tl}_3$ .

## 3. La reacción de iodato de talio (I) con cloruro de acetilo.

De nuevo se produce un proceso violento, pero menos que los anteriores, sin desprendimiento de luz, en cuyos vapores se identifica iodo y cloro; la suspensión resultante es rojo-violeta. La tonalidad térmica positiva del proceso es tan acusada que el cloruro de acetilo hierve; la suspensión va aclarando poco a poco, hasta que al cabo de 10 horas de agitación magnética queda un sólido amarillo claro y un líquido amarillo-rojizo.

El filtrado contiene talio (III).

El análisis del sólido, una vez aislado y seco, revela que su composición corresponde a  $[\text{Tl}(\text{HCl}_6)] \text{Tl}_3$ .

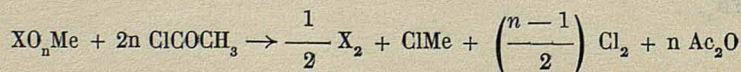
## 4. La reacción del perclorato de talio (I) con cloruro de acetilo.

La adición del cloruro de acetilo sobre la sal de talio seca y pulverizada, no lleva consigo ningún cambio visible. Se prolonga la acción del reactivo orgánico durante 24 horas y al final se mantiene a la temperatura de ebullición del cloruro de acetilo; sin embargo, el aspecto del sólido no se modifica en absoluto ni se observa desprendimiento gaseoso.

Se procede a la filtración, lavado con éter anhidro y secado hasta peso constante. El sólido blanco es soluble en agua, dando una solución transparente, y el análisis del mismo indica que no se ha producido modificación alguna en el inicial  $\text{ClO}_4\text{Tl}$ .

## Discusión

La reacción de las sales de talio (I) clorato, bromato y iodato, producen con cloruro de acetilo la formación del complejo de talio (I) y talio (III),  $[\text{Tl}(\text{HCl}_6)] \text{Tl}_3$ ; los sólidos amarillos obtenidos son sólo ligeramente solubles en soluciones sulfúricas calientes de donde cristalizan al enfriar formando escamas amarillas brillantes; los análisis llevan asimismo a este resultado. En cuanto al sólido aislado, los resultados son idénticos a los obtenidos para el  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . Se ha producido por tanto la oxidación parcial de talio (I) a talio (III) y que habíamos atribuido al cloro elemental que se formaba en los procesos de nitratos con cloruro de acetilo; otras sales de los aniones clorato, bromato y iodato han sido ya estudiadas<sup>2</sup> frente al cloruro de acetilo mostrando que llevan consigo un desprendimiento de cloro, de acuerdo con la estequiometría.





Por tanto, si tomamos como orientación el valor de los potenciales redox en medio acuoso, tanto los aniones empleados como el cloro liberado serán capaces de llevar el talio (I) a talio (III) a no ser en el caso del iodato; ahora bien, toda vez que los iodatos y el ácido iódico son capaces de liberar cloro en su reacción con  $\text{ClOAc}$  parece claro que en este disolvente su poder oxidante es superior al que podrá deducirse de su comportamiento en agua. Incluso la violencia de estos procesos corre paralela con el valor de los potenciales redox ya que así como el proceso con iodato es violento en cuanto a calor y gases desprendidos, el que parte de clorato lo es mucho más con desprendimiento de luz muy viva pero que puede ser controlado con las bajas temperaturas, mientras que en el caso del bromato aún a bajas temperaturas el curso de la reacción sigue siendo casi explosivo con desprendimiento de luz.

La cantidad de cloro liberado en estos procesos es más que suficiente para oxidar el talio (I) a talio (III), a diferencia de lo que ocurriría en el caso del  $\text{NO}_3\text{Ti}$ ; este cloro justifica una mayor oxidación del talio y de ahí los menores rendimientos observados en  $[\text{TiHCl}_6]^- \text{Ti}^{3+}$  al permanecer cantidades apreciables de talio (III) en los filtrados como consecuencia de su solubilidad en el medio orgánico.

Por lo que se refiere a la fijación de los productos gaseosos, tal como ocurría en el caso del  $\text{NO}_3\text{Ti}$ , la situación es totalmente diferente ya que en los tres casos se desprenden los productos gaseosos esperados.

Finalmente en el caso del perclorato de talio, no se produce reacción con  $\text{ClOAc}$ , como se deduce de los datos experimentales, recuperándose el producto inicial de perclorato de talio (I). Este comportamiento coincide con el encontrado<sup>3</sup> para los percloratos de sodio, potasio y amonio. La razón del mismo habrá que buscarla en el mayor carácter iónico de los percloratos y sus superiores energías de red; en efecto si tomamos los valores de las entalpías de formación de cloratos de K y Rb (el radio iónico del  $\text{Rb}^+$  es igual al del  $\text{Ti}^+$ ) son inferiores a las de los correspondientes percloratos; por otra parte las entalpías de disolución de los cloratos (K y Rb) son menores que las de los percloratos. Todo ello señala la mayor dificultad para disolver los percloratos y de ahí que su comportamiento en cloruro de acetilo (las propiedades donoras de éste son débiles) sea la ausencia de reacción.

## Parte experimental

Las técnicas empleadas se ajustan a la necesidad de excluir todo contacto del medio reaccionante con la humedad, incluida la del ambiente, para lo que se toman las precauciones necesarias. Una descripción detallada de los aparatos y técnicas empleados puede encontrarse en los trabajos (3, 4, 5).

### Ensayo núm. 1

Preparación del  $\text{ClO}_3\text{Ti}$ : se obtiene en primer lugar el  $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$  de acuerdo con<sup>6</sup>; 11.9976 grs. de éste se tratan en reacción de doble descomposición con la cantidad estequiométrica de  $\text{SO}_4\text{Ti}_2$  (18.7940 grs.)<sup>7</sup> produciéndose, una vez filtrado el  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , una solución de la que se cristaliza  $\text{ClO}_3\text{Ti}$  que se seca sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  en desecador. En este producto se determina talio (I) como cromato<sup>8</sup> resultando 70,74% (calculado para  $\text{ClO}_3\text{Ti}$ , 71,00%) (Todos los resultados analíticos consignados son la media de dos determinaciones).

Reacción con cloruro de acetilo: Se realiza una primera experiencia que tiene lugar con extraordinaria violencia y no es posible aislar un sólido suelto, exento de materia carbonosa. Una segunda experiencia, realizada a baja temperatura, permite su control, y los datos de la misma fueron:



Tiempo de reacción: 24 horas.

Temperatura: Se realizó a la temperatura de fusión del cloruro de acetilo,  $-112^{\circ}$

Reactivos:  $\text{ClCOCH}_3 = 50 \text{ ml.}$ ;  $\text{ClO}_3\text{Tl} = 3,2200 \text{ grs.}$

Análisis del sólido: 0,62270 grs. se disuelven por acción  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  1M caliente y posterior tratamiento el precipitado pardo oscuro con una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dil. y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Todos los líquidos se reúnen y se enrasa a 1.000 ml. A partir de esta solución se determina talio total como cromato y cloro por el método de Vohlard, con los siguientes resultados:  $\text{Cl} = 20,05\%$ ;  $\text{Tl} = 76,93\%$ ; relación  $\text{Cl}:\text{Tl} = 1,50$  (calculado para  $[\text{TlHCl}_6] \text{ Tl}_3 \text{ Cl} = 20,65\%$ ;  $\text{Tl} = 79,35\%$   $\text{Cl}:\text{Tl} = 1,50$ ).

## Ensayo núm. 2

Preparación de  $\text{BrO}_3\text{Tl}$ : Se tratan 13,3187 grs. de  $\text{NO}_3\text{Tl}$  en 400 ml. de agua con la cantidad estequiométrica de  $\text{BrO}_3\text{K}$ , 8,3504 grs., a  $70-80^{\circ}$  (7, 9) y el precipitado que se recoge de la solución fría se lava con agua helada y se mantiene sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  en desecador hasta peso constante. Su contenido en talio (I), determinado por precipitación como cromato, resulta 60,53% (calculado para  $\text{BrO}_3 \text{ Tl}$ , 61,50%).

Reacción con cloruro de acetilo: Se realizaron dos experiencias iniciales en que dada la violencia del proceso no fue posible aislar un producto libre de materia carbonosa. La experiencia que se reseña a continuación se realizó en las siguientes condiciones:

Tiempo de reacción: 18 horas.

Temperatura: Se añadió el cloruro de acetilo a  $-78^{\circ}\text{C}$  sobre el  $\text{BrO}_3\text{Tl}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Se calentó durante la hora final.

Reactivos empleados:  $\text{ClCOCH}_3 = 40 \text{ ml.}$ ;  $\text{BrO}_3\text{Tl} = 3,4726 \text{ grs.}$

Análisis del sólido: 0,9052 grs., se disuelven por tratamiento con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y luego con una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dil. y  $\text{H}_2\text{O}$ , al igual que en ensayo anterior, y se enrasa a 1.000 ml. Los resultados de las determinaciones de cloro y talio fueron:  $\text{Cl} = 19,81\%$ ;  $\text{Tl} = 77,78\%$ ; relación  $\text{Cl}:\text{Tl} = 1,47$  (calculado para  $[\text{TlHCl}_6] \text{ Tl}_3 \text{ Cl} = 20,65\%$ ;  $\text{Tl} = 79,35\%$ ;  $\text{Cl}:\text{Tl} = 1,50$ ).

## Ensayo núm. 3

Preparación de  $\text{IO}_3\text{Tl}$ : 10 grs. de  $\text{NO}_3\text{Tl}$  en solución se tratan con un exceso de solución de  $\text{IO}_3\text{Na}$  ( $\approx 20 \text{ grs.}$ )<sup>7</sup>; el precipitado blanco formado se lava repetidas veces por decantación y se filtra y se seca a  $110^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante. En este producto se determina talio (I) como cromato resultando 55,16% (calculado para  $\text{IO}_3\text{Tl}$ , 55,88%).

Reacción con cloruro de acetilo:

Tiempo de reacción: 10 horas.

Temperatura: la del ambiente, pero como consecuencia de su tonalidad térmica positiva, la suspensión llega a hervir en los primeros momentos.

Reactivos empleados:  $\text{ClCOCH}_3 = 25 \text{ ml.}$ ;  $\text{IO}_3\text{Tl} = 5,1097 \text{ grs.}$

Análisis del sólido: 1,3318 grs. se tratan con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  1M caliente, filtrándose a continuación y lavando repetidas veces con agua caliente. El filtrado y líquidos de lavado contienen los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Tl}^+$ , enrasándose conjuntamente a 1.000 ml. (A); el precipitado pardo-negro de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , aq. se disuelve con una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dil. y  $\text{H}_2\text{O}$ , llevándose en matraz aforado a 500 ml. (B). A partir de estas soluciones de (A) y (B) se determinó talio como cromato y cloruro por el método de Vohlard. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:  $\text{Tl(III)} = 19,94\%$ ;  $\text{Tl(I)} = 60,03\%$ ;  $\text{Cl} = 20,99\%$ . Relación  $\text{Tl(III)}:\text{Tl(I)}:\text{Cl} = 1:3,01:6,06$  (calculado para  $[\text{TlHCl}_6] \text{ Tl}_3$ ,  $\text{Tl(III)} = 19,84\%$ ;  $\text{Tl(I)} = 59,51\%$ ;  $\text{Cl} = 20,65\%$ ;  $\text{Tl(III)}:\text{Tl(I)}:\text{Cl} = 1:3:6$ ).



#### Ensayo núm. 4

Preparación de  $\text{ClO}_4\text{Tl}$ : De acuerdo con<sup>7</sup> se llevan a sequedad varias veces 8 grs. de  $\text{ClTi}$  a los que se ha añadido un exceso de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . El contenido en talio (I) del polvo resultante, cuya investigación de cloruros da resultado negativo, es de 65,99% (calculado para  $\text{ClO}_4\text{Tl}$ , 67,27%).

Reacción con cloruro de acetilo.

Tiempo de reacción: 24 horas.

Temperatura: ambiente, a no ser las dos horas finales que se realizan a la de reflujo.

Reactivos:  $\text{ClCOCH}_3 = 25 \text{ ml.}$ ;  $\text{ClO}_4\text{Tl} = 6,8651 \text{ grs.}$

Análisis del sólido: 0,8694 grs. se disuelven en agua destilada dando una solución clara y transparente que se enrasa a 250 ml. La determinación de talio (I) como cromato arroja un valor de 66,72% (calculado para  $\text{ClO}_4\text{Tl}$ , 67,27%).

#### BIBLIOGRAFIA

1. R. Usón y V. RIERA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXIII, 185 (1968).
2. R. Usón y V. MENÉNDEZ: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXIII, 131 (1968).
3. R. Usón y E. GONZÁLEZ P.: Tesis Doctoral E. G. P. Fac. Ciencias. Zaragoza, 1958.
4. R. Usón y A. VITALLER: Rev. Fac. Ciencias Oviedo II, núms. 1 y 2 (1961).
5. R. Usón y V. RIERA: Rev. Fac. Ciencias Oviedo VII (I) 83 (1966).
6. G. BRAUER: *Química Inorgánica Preparativa*. Reverté. Barcelona (1958) pág. 205.
7. I. NARAY-SZABO: *Anorganische Chemie*. Vol. III. Akademiai Kiadó. Budapest (1962) págs. 231/232.
8. C. L. WILSON y D. W. WILSON: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. IC Elsevier. Amsterdam (1962) pág. 132.
9. J. SIMPSON, D. TAYLOR, R. S. FANSHAW, J. M. NORBURY y W. J. WALTON: J. Chem. Soc. 1958, 3323.



## CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DEL $\text{TiSCl}_2$ \*

P O R

V. RIERA y R. USÓN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

### Summary

Poor yield in  $\text{TiSCl}_2$  using the Ehrlich's method has been confirmed and also reactions of  $\text{TiCl}_4$  on As (III), Sb (III) and Mo (IV) sulphides were unsuccessful.

I. R. Spectrum of  $\text{TiSCl}_2$  is discussed and vibration absorptions are tentatively assigned.

En un trabajo anterior, uno de nosotros junto con P. Rovo<sup>1</sup> han estudiado a fondo el comportamiento del  $\text{TiOCl}_2$ . El presente trabajo da a conocer algunos hechos puestos de manifiesto en el estudio del correspondiente tiocompuesto.

La preparación de  $\text{TiSCl}_2$  es un problema que espera todavía una resolución satisfactoria. En efecto, el método de EHRlich y SIEBERT<sup>2</sup> consistente en hacer actuar  $\text{SH}_2$  sobre  $\text{TiCl}_4$  disuelto en sulfuro de carbono, a unos  $65^\circ\text{C}$  y en ausencia de oxígeno, que es el único método de preparación conocido, conduce sólo al aislamiento de muy, pequeñas cantidades de producto. Un estudio sistemático de las condiciones de la reacción, ampliando hasta  $100^\circ\text{C}$  la zona de temperaturas y prolongando mucho los tiempos de tratamiento, no nos permitió mejorar el escaso rendimiento.

Tampoco la acción de  $\text{TiCl}_4$  sobre sulfuros de arsénico, antimonio o molibdeno (en analogía a la preparación de  $\text{TiOCl}_2$  por reacción entre  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$ )<sup>3</sup> nos condujo a mejores resultados a pesar de la solubilidad de los dos primeros cloruros<sup>4</sup> en  $\text{TiCl}_4$ .

Por tanto, hasta el momento, sólo el método<sup>2</sup> lleva a  $\text{TiSCl}_2$  aunque con rendimientos bajísimos, lo que impide disponer del material de partida preciso para un estudio amplio de su química. Mientras estudiamos experimentalmente las posibilidades preparativas de la solvolisis parcial del  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{SH}_2$ , a presión superior a una atmósfera, la presente comunicación da cuenta de observaciones realizadas al estudiar el espectro IR del compuesto.

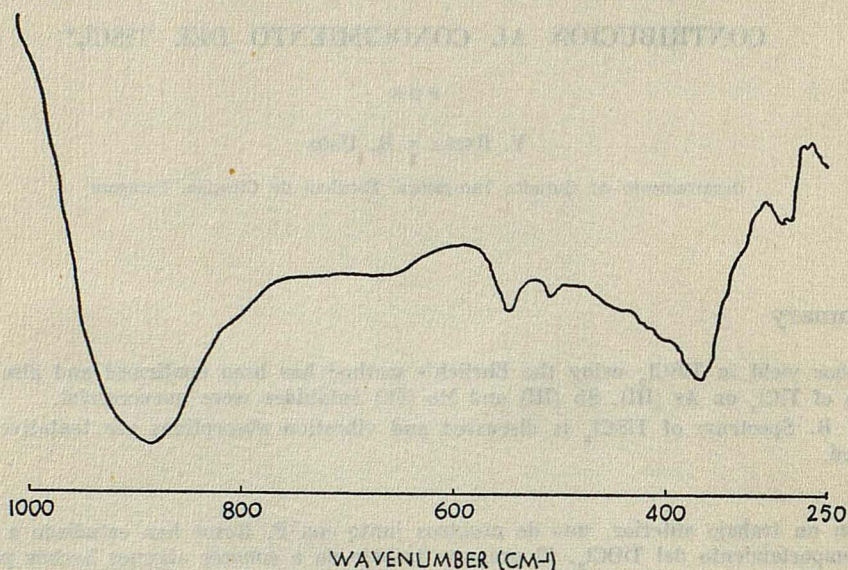
El producto obtenido es muy sensible a la humedad e insoluble en todos los disolventes con los que no reacciona químicamente.

*Espectro infrarrojo del  $\text{TiSCl}_2$ .* La figura 1, recoge el espectro infrarrojo del sulfodichloruro de titanio entre  $1.000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ , en el que pueden observarse las siguientes bandas: una ancha y fuerte de  $870$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ , otra de intensidad media a  $550\text{ cm}^{-1}$ , dos débiles a  $510$  y  $275\text{ cm}^{-1}$  y otra fuerte a  $370\text{ cm}^{-1}$ .

\* Este trabajo ha sido realizado con la ayuda de una Beca de Iniciación a la Investigación y Formación del Profesorado concedida a una de nosotros (V. R.)



La banda entre 870 y 900  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración del enlace Ti-O de acuerdo con asignaciones anteriores<sup>6</sup>; la presencia de esta banda tiene su origen en que la pastilla de BrK permanece bajo la acción del aire durante la realización del espectro y se produce la hidrólisis. En efecto, estudiando la modificación que en la intensidad de las



bandas produce el paso del tiempo, o sea, una hidrólisis creciente, se observa una disminución en la intensidad de todas las bandas a excepción de ésta que asignamos al enlace Ti-O, que por el contrario va intensificándose.

Las asignaciones en la bibliografía para la frecuencia  $\nu(\text{M-Cl})$  en oxocloruros sólidos de metales de transición<sup>8</sup> se dan para los valores de 300 a 430  $\text{cm}^{-1}$ ; precisamente el valor 430  $\text{cm}^{-1}$  es el asignado por DEHNICKE<sup>7</sup> al enlace Ti-Cl en el  $\text{TiOCl}_2$ , desplazado a menores frecuencias que el correspondiente en el  $\text{TiCl}_4$  como consecuencia del aumento del índice de coordinación del Ti, lo que significa la admisión de puentes de cloro. Este efecto sobre la frecuencia del aumento del índice de coordinación parece hoy perfectamente establecido<sup>8</sup>. De acuerdo con estos datos parece lógico que la banda a 370  $\text{cm}^{-1}$  sea debida a la vibración de tensión del enlace Cl-Ti.

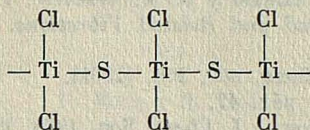
Por lo que se refiere a las vibraciones del enlace Ti-S los datos de que se dispone son pocos, a pesar del desarrollo en los últimos años del empleo de ligandos azufredonores. Los valores asignados a enlaces M-S, muchos de ellos tentativamente, podían resumirse del modo siguiente:  $\nu(\text{M-S})$  entre 504 y 352  $\text{cm}^{-1}$  para azufre actuando como ligando monoatómico<sup>9</sup>, entre 344 y 205  $\text{cm}^{-1}$  para ligandos monodentados (tioéteres alifáticos y cíclicos, tioureas)<sup>9</sup>, entre 465 y 220  $\text{cm}^{-1}$  para ligandos bidentados (una o más bandas)<sup>9</sup>, y entre 414 y 448  $\text{cm}^{-1}$  para los mercaptanos de titanio (IV) descritos<sup>10</sup>. Si consideramos ahora algunos de los valores de las frecuencias conocidas para los enlaces Ti-O de distinto tipo tenemos: 576  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{Cl}_4\text{Ti} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ <sup>11</sup>; 500-625  $\text{cm}^{-1}$  en alcóxidos<sup>12</sup>; de 780 a 900  $\text{cm}^{-1}$  para compuestos con enlaces  $-\text{Ti-O-Ti}-$ <sup>5</sup> (caso del  $\text{TiOCl}_2$ , 836  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>7</sup> y finalmente de 965 a 1.078  $\text{cm}^{-1}$  para el doble enlace  $\text{Ti=O}$  tal como se presenta en oxodicetonatos de titanio (IV)<sup>13</sup>.

A partir de los valores reseñados para la vibración Ti-O puede observarse que los valores correspondientes al sistema  $-\text{Ti-O-Ti}-$  son claramente superiores a los conocidos para  $\text{Ti} \leftarrow \text{O}$ ,  $\text{Ti-OR}$ , aunque algo por debajo del rango asignado a  $\text{Ti=O}$ . Esta



situación de que los valores de  $\nu$  (M-O) en sistemas —M-O-M— se presentan un poco por debajo del rango  $\nu$  (M = O) y ampliamente por encima del  $\nu$  (M—O) ó  $\nu$  (M—OR) es válida no sólo para el caso del titanio sino para los demás sistemas metal-oxígeno estudiados hasta hoy<sup>14</sup> y naturalmente ha de estar relacionada con la capacidad del oxígeno de formar enlaces multicéntricos deslocalizados.

Si extendemos estas ideas a nuestro caso podíamos adscribir la banda a  $550\text{ cm}^{-1}$  a un enlace Ti-S en una estructura polimerizada ya que está por encima de los valores



conocidos para enlaces M-S,  $M \leftarrow S$  y M-SR. Una estructura de este tipo, con la superposición de puentes de cloro entre átomos de Ti de distintas cadenas, estaría asimismo de acuerdo con la insolubilidad observada en disolventes orgánicos.

## Parte experimental

Para la preparación del  $TiCl_2$  según<sup>2</sup> se ha trabajado con exclusión total de oxígeno y humedad; para ello se empleó en el aparato atmósfera de nitrógeno, purificándose éste y el  $SH_2$  empleado de los vestigios de oxígeno por paso por pirogalol alcalino y solución clorhídrica de cromo (II). Las manipulaciones del sólido obtenido se realizaron en una caja seca, Gallempcamp Mod. 950 en atmósfera de nitrógeno.

Las determinaciones analíticas cuantitativas en el  $TiCl_2$  arrojaron los siguientes resultados:

	% Ti	% Cl	% S	Ti : S : Cl
Exper. I ... ..	29.23	48.47	17.2	1 : 1.13 : 2.23
Exper. II ... ..	30.10	46.53	19.24	1 : 1.06 : 2.12
Calculado ... ..	31.74	47.00	21.26	1 : 1.00 : 2.00

(Ti se determinó gravimétricamente como  $TiO_2$ ; el Cl volumétricamente por el método Volhard).

Las experiencias de  $TiCl_4$  con sulfuros siguen la técnica descrita en (1).

*Espectro infrarrojo.* Se ha tomado con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod. 457 y se ha empleado la técnica de pastilla de Brk.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ldo. D. Sabino Rodríguez Moinelo su ayuda experimental en la realización de este trabajo.



BIBLIOGRAFIA

1. R. USÓN y P. ROYO: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXII, 9, (1967).
2. P. EHRLICH y W. SIEBERT: Z. Anorg. Chem. 301, 288, (1959).
3. P. EHRLICH y W. ENGEL: Z. Anorg. Chem. 317, 21, (1962).
4. P. EHRLICH y G. DEUTZ: Z. Anorg. Chem. 305, 158, (1960).
5. G. A. W. FOWLES, D. F. LEWIS, y R. A. WALTON: J. Chem. Soc. 1968, 1470.
6. D. M. ADAMS: *Metal-Ligand and Related Vibrations*. Edward Arnold Pu. London 1967, pág. 67.
7. K. DEHNICKE: Z. Anorg. Chem. 309, 266, (1961).
8. D. M. ADAMS: op. cit. (6) pág. 47.
9. D. M. ADAMS y J. B. CORNELL: J. Chem. Soc. 1968, 1299.
10. D. C. BRADLEY y P. A. HAMMERSLEY: J. Chem. Soc. 1967, 1894.
11. H. S. ABUJA, S. C. JAIN y R. RIVEST: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2459, (1968).
12. D. M. ADAMS: op. cit. (6) pág. 258.
13. J. SELBIN: Angew. Chem. 78, 736, (1966).
14. D. M. ADAMS: op. cit. (6) pág. 248.



## PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TRIS-PENTAFLUOROFENIL BISMUTO (III)\*

P O R

P. Rojo y R. Usón

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

### Summary

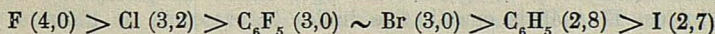
Tris-pentafluorophenyl bismuth (III) has been prepared. Analytical data, molecular weight in benzene, melting point and I. R. spectrum are described.

### Introducción

En los últimos años se ha puesto de relieve un creciente interés por la preparación de compuestos organometálicos derivados de la utilización de radicales orgánicos perfluorados.

Nuestro interés por los derivados del radical pentafluorofenilo se centra en la marcada estabilidad en comparación con los correspondientes derivados de fenilo.

En efecto, a igualdad de otros factores, la energía del enlace M-R depende de las electronegatividades de los átomos enlazados y recientemente<sup>1</sup> se ha asignado al radical pentafluorofenilo una electronegatividad de 3,0 en la escala de Pauling. En comparación con otros grupos se puede establecer una ordenación en valores decrecientes de electronegatividad por el orden siguiente:



Un valor tan elevado es la consecuencia de la alta electronegatividad del flúor que satura las cinco valencias restantes del anillo bencénico.

Ha sido descrita la preparación<sup>2, 3</sup> de los tris-pentafluorofenil derivados de fósforo, arsénico y antimonio (III) que resultan ser sustancias perfectamente estables al aire y que funden sin descomponer. Por el contrario, el correspondiente derivado de bismuto es desconocido y todos los intentos de preparación<sup>4, 5</sup> han fracasado, sugiriendo su inestabilidad térmica e hidrolítica.

En este trabajo describimos la preparación de dicha sustancia y el estudio de algunas de sus propiedades.

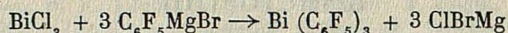
\* Este trabajo ha sido realizado con la ayuda de una Beca de Iniciación a la Investigación y Formación del Profesorado concedida a uno de nosotros (P. R.)



## Descripción de los ensayos

### 1. Preparación

Cuando se intenta la preparación de tris-pentafluorofenil bismuto (III) mediante una reacción de Grignard:



mezclando los reactivos en disolución etérea y añadiendo agua para eliminar el exceso de magnesiano, se encuentra que la capa orgánica no contiene compuesto alguno y que la capa acuosa contiene un precipitado en donde se puede detectar analíticamente la presencia de bismuto, contenido probablemente como su hidróxido. Sin embargo, el resultado final sería el mismo, tanto si la reacción anterior se ha verificado y el organoderivado de bismuto se hidroliza, como si no ha tenido lugar, puesto que también el cloruro de bismuto (III) se hidroliza.

Para comprobar este punto operamos con absoluta exclusión del agua del modo que se describe a continuación.

A una disolución de 4,73 grs. (15 mmol) de tricloruro de bismuto en 50 mls. de éter anhidro, se añaden gota a gota y con agitación 50 mls. de una disolución etérea de bromuro de pentafluorofenil magnesio<sup>5</sup>, conteniendo un exceso de este reactivo (80 mmol.). La mezcla se hierve a reflujo durante dos horas, al cabo de las cuales se evapora a sequedad (a vacío) la disolución resultante y se extrae el residuo con éter de petróleo (p. e. 40-60), en el que la sal de bismuto y la de magnesio son insolubles.

De esta forma se obtiene una disolución ligeramente amarilla que debe ser cuidadosamente manipulada, puesto que la presencia de la más ligera traza de humedad es suficiente para producir su enturbiamiento.

Por cuidadosa evaporación a vacío se obtienen abundantes cristales incoloros, que una vez filtrados, lavados con una pequeña fracción de éter de petróleo frío y secos a vacío durante cuatro horas, resultan ser de la sustancia deseada. (Rto. 70%). Los cristales se conservan en caja seca bajo atmósfera de nitrógeno.

### 2. Composición y estructura

La sustancia reacciona al recogerla sobre agua dando un precipitado blanco soluble en ácidos diluidos. El análisis cuantitativo indica la presencia de bismuto y la ausencia de magnesio y cloro.

El análisis cuantitativo de bismuto se realizó volumétricamente con EDTA<sup>6</sup> y la determinación de carbono se hizo por combustión. En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos y los teóricamente calculados para  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

TABLA I

	Contenido %	
	Encontrado	Teórico
C	29,75	30,45
Bi	29,02	29,43

El peso molecular se determinó con un aparato Hitachi Perkin Elmer Mod. 115 y con disoluciones de la sustancia en benceno, preparadas y utilizadas inmediatamente



PREPARACION Y PROPIEDADES DEL TRIS-PENTAFLUOROFENIL BISMUTO (III)

con objeto de evitar en lo posible la hidrólisis por la humedad atmosférica. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla II junto con el valor teórico que corresponde a  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

TABLA II

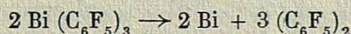
Concentración de la disolución %	Peso molecular	
	Medido	Teórico
1,52	645	710,1
2,16	671	
1,83	716	

El espectro infrarrojo se registró en un aparato Beckman IR 20 A entre 4.000 y 250  $\text{cm}^{-1}$  utilizando ventanas de ICs y suspensiones de la sustancia en Nujol. El espectro obtenido es característico de derivados del radical pentafluorofenilo.

### 3. Comportamiento físico y químico

Tris-pentafluorofenil bismuto (III) resulta ser una sustancia térmicamente estable puesto que funde a  $95^\circ\text{C}$  sin descomposición y puede ser purificada por sublimación a vacío mediante cuidadoso calentamiento. Sin embargo, cuando se calienta en vacío por encima de  $120^\circ\text{C}$  se descompone totalmente dejando bismuto metálico y desprendiendo simultáneamente decafluorobifenilo, que se puede recoger en forma de cristales incoloros mediante utilización de un "dedo frío". Su presencia ha sido comprobada mediante espectroscopía infrarroja.

Su descomposición se puede por tanto representar por la ecuación:



Al aire húmedo y en disolución acuosa la sustancia se hidroliza con extraordinaria facilidad y sólo vestigios de humedad producen el enturbiamiento de sus disoluciones.



En estado sólido la descomposición hidrolítica es mucho más lenta, de forma que una muestra abandonada al aire, sólo resulta ser totalmente hidrolizada al cabo de ocho horas.

En agua y en disoluciones alcalinas y ácidas, la hidrólisis es inmediata, precipitando en las primeras el hidróxido insoluble.

Se ha estudiado su comportamiento frente a una disolución etérea de trifluoruro de boro, encontrando que no hay reacción alguna.

### Discusión

Los datos estructurales anteriormente reseñados revelan que el tris-pentafluorofenil bismuto (III) es una sustancia que se comporta como monómero en disolución bencénica, puesto que el peso molecular determinado es próximo al que corresponde a la mencionada fórmula monómera. Las diferencias son sin embargo, mayores que las que serían de desear, pero deben interpretarse como consecuencia de las desviaciones introducidas por la dificultad de preparar disoluciones absolutamente libres de hidrólisis.

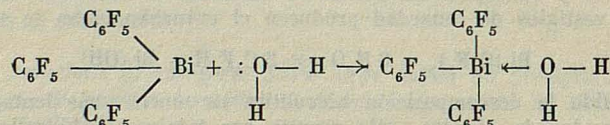


El espectro infrarrojo es análogo al de sus homólogos de arsénico y antimonio<sup>2</sup>, presentando las bandas características del grupo  $C_6F_5$  localizadas en 1.630, 1.610, 1.505, 1.270, 1.135, 1.070, 1.060, 1.000, 960, 765, y 600  $cm^{-1}$ . Además presenta una banda de absorción en 480  $cm^{-1}$  que debe ser asignada a la vibración Bi-C, además de otras dos bandas más débiles en 300 y 350  $cm^{-1}$ .

El hecho que más llama la atención en el comportamiento de la sustancia es su extraordinaria reactividad en comparación con otras sustancias análogas; así, mientras que los tris-pentafluorofenil-derivados de fósforo, arsénico y antimonio (III) son sustancias insolubles en agua e indefinidamente estables al aire húmedo, el perfluoro órgano-derivado de bismuto (III) se hidroliza con extraordinaria facilidad.

La razón fundamntal de dicho comportamiento debe buscarse en la elevada electronegatividad del grupo  $C_6F_5$ . Su presencia conduce a una disminución de la densidad electrónica en torno al átomo de bismuto, y en consecuencia a un aumento de la inercia del par libre sobre el mismo átomo, como lo demuestra el hecho de la ausencia de reacción frente a disoluciones etéreas de trifluoruro de boro. No hemos realizado reacciones con trifluoruro de boro puro y por tanto no podemos concluir el límite de tal inercia, dado que el enlace  $F_3B \leftarrow OR_2$  es muy robusto y posiblemente la reacción de sustitución para dar  $F_3B \leftarrow Bi(C_6F_5)_3$  debe exigir una elevada energía de activación. En este trabajo no hemos observado reacción alguna aún operando en caliente dentro de los límites que tolera la propia estabilidad de la sustancia que manejamos.

El ataque por parte de cualquier reactivo nucleofílico como el agua, debe basarse en la utilización de orbitales  $d$  vacíos del bismuto para alojar el par de electrones del reactivo y esta interacción será más favorable en el bismuto que en los demás elementos de su grupo, puesto que la energía de los orbitales  $d$  disminuye con el aumento de la carga nuclear. De otro lado la presencia de radicales  $C_6F_5$  muy electronegativos facilitará la aproximación al átomo de bismuto del reactivo nucleofílico y ésta debe ser la causa de que a diferencia del trifenil bismuto (III), el perfluoro-derivado se hidrolice. En comparación con los compuestos perfluorados de fósforo, arsénico y antimonio, que son inertes a la hidrólisis, la reactividad del derivado de bismuto es una consecuencia de la menor energía relativa de los orbitales  $d$  vacíos, que junto con el mayor tamaño del bismuto, facilitan la incorporación de reactivos nucleofílicos, exaltando sus propiedades ácidas de Lewis, según el esquema:



La siguiente etapa debe ser el ataque al enlace Bi- $C_6F_5$ . Desde un punto de vista cinético, dicho ataque será tanto más favorable cuanto mayor sea la polaridad del enlace y en el presente caso, dicho enlace debe tener una elevada polaridad en comparación con los demás derivados mencionados, puesto que el radical  $C_6F_5$  es más electronegativo que  $C_6H_5$  y bismuto es el elemento menos electronegativo de su grupo.

## BIBLIOGRAFIA

1. J. DALTON, J. PAUL, F. G. A. STONE: J. Chem. Soc. (A), 1212, 1968.
2. M. FILD, O. GLEMSER, G. CHRISTOPH: Angew. Chem. 76, 953, 1964.
3. L. A. WALL, R. E. DONADIO, W. J. PUMMER: J. Am. Chem. Soc. 82, 4846, 1960.
4. G. B. DEACON: J. Organomet. Chem. en prensa.
5. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM: J. Chem. Soc. 3411, 1965.
6. F. BERMEJO: Química Analítica Cuantitativa, 2 Ed. pág. 859 (Santiago de Compostela)



## LOS SEGUNDOS COEFICIENTES DEL VIRIAL DE GASES Y EL POTENCIAL INTERMOLECULAR

P O R

C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza

### Summary

One of the most interesting present day physicochemical problems, both theoretical and experimental, is the understanding of the law of intermolecular forces, the study of which is made by observing a macroscopic property of a gas, or mixture of gases, which may show a known dependence on these forces. Of such properties, the most commonly used is the second virial coefficient,  $B(T)$ . Hence, the most commonly used experimental methods today are indicated for the determination of  $B(T)$ , as well as the relation of the latter with the proposed different models of intermolecular potential.

Then, and referring mainly to the case of the most simple gases, *eg.*, the noble gases, the applicability of one or other of the forms of intermolecular potential is considered, to satisfactorily reproduce the data  $B(T)$  found by different authors, and, among other conclusions, one is reached: the measures of  $B$ , by themselves, do not allow a determination of the exact form of the potential, and one given function, whatever it is, doesn't serve for both regions of temperature, unless the parameters are modified. Different alternatives are suggested for finding the "true" potential and their possibilities are briefly indicated.

Uno de los problemas químico-físicos actuales de mayor interés, teórico y experimental, lo constituye el conocimiento, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo, de las fuerzas intermoleculares. El conocimiento de dichas fuerzas permitiría, de una parte, interpretar la estructura y propiedades macroscópicas de la materia y, de otra, haría posible predecir las propiedades de una solución a partir de las de los componentes puros. Sólo en el caso de sistemas integrados por moléculas esféricas (o aproximadamente esféricas) y no polares, entre las que no se ejerza acción específica alguna, aparte las fuerzas de dispersión, es posible, en principio, el establecimiento, por mecánica estadística, de una representación cuantitativa de las fuerzas moleculares y de su relación con determinadas propiedades físicas del sistema.

Cuando, por el contrario, se trata de moléculas más complejas (en su magnitud, forma y propiedades eléctricas), es ya prácticamente imposible no sólo una deducción teórica análoga, sino incluso, en la mayor parte de los casos, una interpretación unívoca de los resultados de observación conocidos. Ello demuestra que todo progreso en el estudio de la ley de fuerzas entre las moléculas está supeditado, de momento, a la obtención del mayor número de datos experimentales, y los métodos a tal fin empleados siguen una línea inversa al proceder teórico, esto es, estudio de una propiedad macroscópica



de un gas, o mezcla de gases, que muestre una dependencia conocida con las fuerzas intermoleculares.

Sin embargo, así como a partir del potencial intermolecular, supuesto conocido, se puede, en principio, determinar el comportamiento macroscópico de un sistema, la inversa no es cierta; es decir, el estudio de una propiedad física de aquél no conduce necesariamente a un potencial intermolecular único.

Prescindiendo de las interacciones de orden superior y en ausencia de un campo de fuerzas externo, el potencial intermolecular total de un sistema de  $N$  moléculas se puede considerar formado por la suma de los potenciales relativos a todos los pares de moléculas posibles, los cuales, a su vez, si las moléculas son esféricas, no dependen más que de su mutua distancia:

$$U = \sum^N u(r_{ij})$$

El potencial  $u(r)$  es tal (Fig. 1) que para distancias intermoleculares muy grandes es prácticamente nulo, y se hace cada vez más negativo con distancias decrecientes, hasta alcanzar un valor mínimo,  $-\epsilon$ , para una distancia  $r_m$ ; a partir de entonces, y siempre en el sentido de valores de  $r$  cada vez menores, el potencial crece rápidamente mostrando la aparición de un efecto repulsivo, que puede llegar a ser muy elevado para valores de  $r$  suficientemente pequeños. A una distancia intermolecular,  $\sigma$ , característica de la sustancia, el potencial se anula.

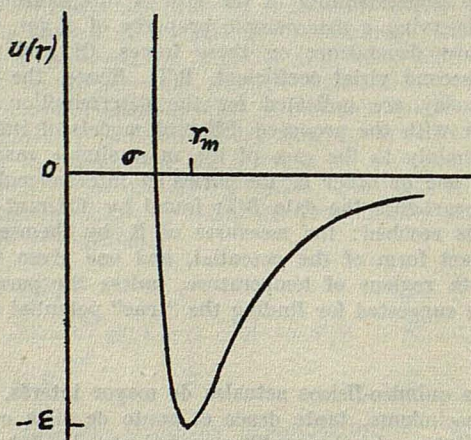


FIG. 1

La forma de la curva de potencial viene, pues, condicionada en cada caso por dos parámetros típicos: uno de energía ( $\epsilon$ ) y otro de separación ( $r_m$  ó  $\sigma$ ), y el problema —que todavía no tiene una solución general satisfactoria— es hallar una expresión para  $u(r)$  que reproduzca aceptablemente la función real y, a ser posible, no sea de gran complejidad matemática.

El método generalmente empleado para determinar  $U$  consiste en proponer para el potencial una expresión analítica sencilla con dos o tres parámetros ajustables, cuyos valores se establecen a partir de la observación experimental de una propiedad dada. Dicha función debe permitir entonces no sólo reproducir dicha propiedad experimental, sino también todas aquellas otras que posean una cierta relación con las fuerzas intermoleculares.



El modelo de potencial más sencillo es el llamado "pozo rectangular", definido por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & (0 < r < r_m) \\ u(r) &= -\varepsilon & (r_m < r < Rr_m) \\ u(r) &= 0 & (Rr_m < r) \end{aligned}$$

y que, aunque poco realista, tiene la ventaja de que permite calcular fácilmente los segundos y terceros coeficientes del virial. Como se ve, posee tres parámetros ajustables:  $r_m$ ,  $\varepsilon$  y  $R$  (este último representa la relación de la anchura del pozo a  $\sigma$ ).

Con todo, las dos formas analíticas más socorridas son el potencial de Lennard-Jones  $n-m$  y la función  $\exp-6$ .

La primera tiene su antecedente en la propuesta de Mie<sup>1</sup> de expresar el potencial como suma de dos contribuciones: una atractiva, proporcional a  $r^{-n}$ , y otra repulsiva, proporcional a  $r^{-m}$ , con  $n > m$ :

$$\begin{aligned} u(r) &= \frac{n\varepsilon}{n-m} \left[ \frac{m}{n} \left( \frac{r_m}{r} \right)^n - \left( \frac{r_m}{r} \right)^m \right] \\ &= \frac{n\varepsilon}{n-m} \left( \frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \end{aligned}$$

Así como (según la teoría de London acerca de las fuerzas de dispersión) se demuestra que  $m=6$ , no existe, en cambio, base teórica para decidir el mejor valor de  $n$ , que determina el cambio más o menos abrupto de la región repulsiva de la curva de potencial en función de la distancia y, muy probablemente, depende del tipo de molécula. Por razones de conveniencia matemática, se elige generalmente el valor  $n=12$ , con lo que el potencial (que recibe el nombre de Lennard-Jones por ser éste quien primero lo utilizó en el cálculo de segundos coeficientes del virial)<sup>2</sup> adquiere la forma sencilla:

$$u(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$$= 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

con  $\left( \frac{r_m}{\sigma} \right)^6 = 2$ . Aunque ésta es, con mucho, la forma analítica de potencial más empleada, se ha mostrado con frecuencia incapaz de representar satisfactoriamente el valor de  $u(r)$  para una determinada sustancia, sobre todo, en regiones de temperatura diferente. Por ello, se han propuesto otras funciones de la misma forma, aunque con distintos valores de  $n$  (y los correspondientes de  $\varepsilon$  y  $r_m$ ), tales como:

$$\text{Pot. 18-6: } u(r) = \frac{\varepsilon}{2} \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{18} - 3 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$= \frac{3}{2} \sqrt{3} \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{18} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

$$\text{con } \left( \frac{r_m}{\sigma} \right)^{12} = 3, \text{ y}$$



$$\text{Pot. 24-6 : } u(r) = \frac{\varepsilon}{3} \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{24} - 4 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

$$= \frac{4}{3} \sqrt[4]{4} \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{24} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

$$\text{con } \left( \frac{r_m}{r} \right)^{18} = 4.$$

La función de *LJ* supone que las moléculas son puntiformes y poseen campos de fuerza esféricos. A consecuencia de estas hipótesis simplistas, dicha función (como veremos) sólo da una buena representación del segundo coeficiente del virial en el caso de moléculas muy sencillas y, aun entonces, en un intervalo de temperaturas limitado. KIHARA<sup>3</sup> sugiere que dichas limitaciones podían eliminarse, en gran parte, considerando las moléculas, no como centros puntiformes, sino constituidas por un núcleo impenetrable, cuyas dimensiones vienen condicionadas por la geometría y las distancias internucleares en la molécula. Kihara retiene la forma matemática de la fórmula de *LJ* 12-6, pero expresa la energía potencial de interacción en función de la mínima distancia,  $\rho$ , entre los núcleos impenetrables:

$$u(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - \gamma}{r - \gamma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - \gamma}{r - \gamma} \right)^6 \right]; r \geq \gamma \quad (7)$$

donde  $\varepsilon$  y  $\rho_0$  son los parámetros de energía y distancia,  $\rho$  es la distancia mínima entre los núcleos impenetrables y  $\gamma$  es el diámetro de colisión.

La función de potencial *exp-6* viene definida por las expresiones:

$$u(r) = \frac{\alpha \varepsilon}{\alpha - 6} \left[ \frac{6}{\alpha} \exp \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right]; (r \geq r_{max}) \quad (8)$$

$$u(r) = \infty \quad (r < r_{max})$$

donde  $\varepsilon$  y  $r_m$  tienen el mismo significado que antes y  $\alpha$  es ahora el parámetro que determina el cambio abrupto de la energía repulsiva con la separación. El término repulsivo en el potencial de *LJ* 12-6 equivale, en la función *exp-6*, a un valor intermedio entre los que se deducen para  $\alpha = 14$  y  $\alpha = 15^4$ . La discontinuidad introducida para  $r = r_{max}$  es necesaria, ya que sin ella el valor de la función tendería a  $-\infty$  para  $r \rightarrow 0$ . Cuando  $\alpha \rightarrow \infty$ , el potencial *exp-6* tiende a un potencial de Sutherland.

Para tener en cuenta los efectos eléctricos entre las moléculas, la ecuación<sup>8</sup> puede modificarse introduciendo términos atractivos adicionales. Así, se ha propuesto<sup>5</sup> la función potencial *exp-6-8*, de la forma:

$$u(r) = b \exp \left( -\alpha \frac{r}{r_m} \right) - c \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 + \beta \left( \frac{r_m}{r} \right)^8 \right]; r \geq r_m \quad (9)$$

$$= b \exp \left( -\alpha \frac{r}{r_m} \right) - c \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 + \beta \left( \frac{r_m}{r} \right)^8 \right] \exp \left[ 4 \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right)^3 \right]; r \geq r_m$$

donde el nuevo parámetro  $\beta$  determina la magnitud de la atracción dipolo-cuadrupolo y  $b$  y  $c$  son funciones de  $\varepsilon$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ .



Aunque introducida para interpretar los espectros de vibración de moléculas biatómicas<sup>6</sup>, el potencial de Morse,

$$u(r) = \varepsilon \left\{ \exp \left[ -\frac{2c}{\sigma} (r-r_m) \right] - 2 \exp \left[ -\frac{c}{\sigma} (r-r_m) \right] \right\} \quad (10)$$

se ha empleado también para representar las fuerzas intermoleculares; el valor de  $c$  determina la mayor o menor curvatura en el mínimo de potencial ( $\varepsilon$ ,  $r_m$ ) y, por tanto, la pendiente de la rama repulsiva. El número de parámetros ajustables es, sin embargo, igual a 3, ya que entre  $c$ ,  $r_m$  y  $\sigma$  existe la relación:  $r_m/\sigma = 1 + \ln 2/c$ .

No son éstas las únicas formas propuestas para la función de potencial intermolecular, pero sí las más importantes. En la bibliografía pueden encontrarse otras varias, que unas veces son modificaciones del potencial LJ 12-6 y otras, expresiones de tipo polinómico que poseen mayor flexibilidad y, en ocasiones, mayor exactitud a costa de perder la forma matemática sencilla.

Todas las funciones de potencial poseen dos o más parámetros ajustables que, al no ser calculables teóricamente, precisan obtenerse a partir de la observación de alguna propiedad macroscópica. De ellas, el segundo coeficiente del virial es —como ya quedó dicho— la más utilizada, y ello por dos razones: primera, porque los coeficientes del virial de un gas están directamente ligados a la función de energía potencial entre dos moléculas en su dependencia con la mutua separación y —si fuera el caso— con sus orientaciones relativas; por ejemplo, para moléculas sencillas el segundo coeficiente del virial (en adelante SCV)  $B(T)$  de un gas viene expresado por:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[ 1 - \exp \frac{-U(r)}{kT} \right] r^2 dr; \quad (11)$$

y segundo, porque los SCV pueden medirse experimentalmente con bastante exactitud.

Como es bien sabido, los coeficientes del virial de un gas real están definidos por la serie infinita:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (12)$$

donde  $v$  es el volumen molar y  $B$ ,  $C$ , ... son el segundo, tercero, ... coeficientes del virial, los cuales vienen a ser, respectivamente, una representación de las interacciones bimoleculares, trimoleculares, etc. A presiones moderadas, suele ser suficiente interrumpir la serie en el término lineal, con lo que la ec. (12) se reduce a:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \quad (13)$$

Esta expresión es sumamente útil, no sólo porque permite asignar a  $B$  un significado físico preciso, sino porque se demuestra que es aplicable también a mezclas, si bien entonces  $B$  es una función cuadrática de las fracciones molares.

Se han desarrollado varios métodos experimentales para la determinación de coeficientes del virial de gases, pero los más empleados actualmente son:

1) *Método de compresibilidades gaseosas*, que consiste en medir, a cada temperatura, las presiones ejercidas por una cierta masa de gas que ocupa diversos volúmenes conocidos. El SCV se calcula para cada temperatura, a partir de los datos experimentales, como el valor límite a que tiende la expresión  $\left( v - \frac{RT}{p} \right)$  para una presión  $p=0$ .



2) *Método de expansión de Burnett*, consistente en medir la presión de un gas en un recinto de volumen desconocido —conectado con otro evacuado a la misma temperatura— antes y después de establecer la comunicación entre ambos. Vaciado nuevamente el segundo recinto, puede realizarse una nueva expansión, y así sucesivamente, obteniéndose de este modo una serie de medidas de presiones decrecientes. Se demuestra entonces fácilmente que:

$$\frac{p_{r-1}}{p_r} = N \frac{Z_{r-1}}{Z_r} \quad (14)$$

donde  $Z_r$  es el factor de compresibilidad a la presión  $p_r$  y  $N$  es una constante del aparato determinada por la relación:

$$\frac{\text{vol. recinto II}}{\text{vol. recinto I}} = N - 1$$

y depende sólo de la temperatura.

Mediante aplicación reiterada de la ecuación (14), se obtiene:

$$Z_r = N^r p_r \frac{Z_0}{P_0} \quad (15)$$

esto es, el producto  $N^r p_r$  tenderá hacia el valor  $\frac{P_0}{Z_0}$  cuando  $p_r \rightarrow 0$ . La relación  $\frac{P_0}{Z_0}$  es una constante para cada llenado, igual a  $n_0 \frac{RT}{V}$ , cuya cuantía se determina por extrapolación a  $p_r = 0$  de los valores  $N^r p_r$ . La ecuación (15) permite así hallar el factor de compresibilidad  $Z_r$  para cada presión  $p_r$ .

3) *Medida de coeficientes de Joule-Thomson*. El coeficiente de Joule-Thomson correspondiente a una presión límite nula está ligado al SCV mediante la ecuación:

$$\mu_0 = \frac{l}{C_p^0} \left[ T \frac{dB}{dT} - B \right],$$

donde  $C_p^0$  es calor molar a presión constante extrapolado a presión cero.

4) *Comparación del comportamiento volumétrico de un gas con otro referencial* cuyo SCV se conoce en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Los parámetros del potencial se determinan llevando los valores experimentales de  $B$  a la ec. (11), en la que previamente se ha introducido la correspondiente expresión de  $U(r)$ , según el modelo propuesto, y, valiéndose de un calculador automático, se aplica el método de mínimos cuadrados y se programan las operaciones de forma que vayan reduciéndose al mínimo las desviaciones entre los  $B$  calculados y los experimentales.

Para un potencial de pozo rectangular, el SCV es:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \left[ 1 - (R^3 - 1) \left( e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1 \right) \right].$$

Empleado un modelo hiparamétrico de potencia inversa con  $n = 6$  y  $m = 12$ , Len-



nard-Jones<sup>8</sup> llevó a cabo la integración de (11) y obtuvo una expresión del tipo siguiente:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sqrt{2} \sigma^3 \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/4} \left[ \Gamma \left( \frac{3}{4} \right) - \sum_{c=1}^{\infty} \frac{2^{c-2}}{c!} \Gamma \left( \frac{2c-1}{4} \right) \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^{c/2} \right]$$

La presencia del factor  $\sigma^3 \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/4}$  antes del corchete determina que  $B(T)$ , después de un aumento inicial partiendo de valores fuertemente negativos, los adquiere positivos, pase por un máximo y vuelva a decrecer para temperaturas suficientemente elevadas. Este efecto es una consecuencia de que las moléculas se deforman tanto más, cuanto más "blandas" son y cuanto mayor sea la velocidad con que mutuamente chocan (la "blandura" viene condicionada por la inversa del exponente repulsivo,  $\frac{1}{n}$ , que para  $n = 12$  conduce al que figura en la expresión anterior).

Existen valores tabulados de las integrales que aparecen en el cálculo de  $B^0$ .

Cuando la integración de (11) se realiza con un potencial  $\exp -\phi$ , entonces el SCV adquiere una expresión de la forma:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 B(T^*, \alpha),$$

en que  $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$  y  $\alpha$  es el parámetro que caracteriza el cambio abrupto de la energía repulsiva con la separación y la curvatura en las inmediaciones del mínimo. La función  $B(T^*, \alpha)$ , que viene a ser un SCV reducido, ha sido tabulada por SHERWOOD y PRAUSNITZ<sup>10</sup>. El SCV para el potencial de Sutherland que resulta de hacer  $\alpha = \infty$ , sería:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \left[ 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j! (2j-1)} \frac{1}{T^{*j}} \right];$$

Haciendo uso de su potencial, el propio KIHARA dedujo para expresión del SCV de un gas puro, la ecuación:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi \rho_0^3 F_3 + M_0 \rho_0^2 F_2 + \left( S_0 + \frac{1}{4\pi} M_0^2 \right) \rho_0 F_1 + \left( V + \frac{M_0 S_0}{4\pi} \right),$$

donde  $M_0$ ,  $S_0$  y  $V_0$  pueden calcularse directamente a partir de la forma y tamaño del núcleo impenetrable, y  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$  son funciones de  $\frac{\epsilon}{kT}$ , tabuladas por KIHARA<sup>9</sup> y por CONNOLLY y KANDALIC<sup>11</sup>.  $F_3$  es proporcional a la función de LJ para moléculas esféricas; por ello, cuando el núcleo impenetrable se reduce a un punto,  $S_0$ ,  $V_0$  y  $M_0$  se hacen iguales a cero y la expresión anterior revierte en la de LJ.

## SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL Y POTENCIAL INTERMOLECULAR

A la hora de considerar la aplicabilidad de una u otra forma de potencial intermolecular, parece lógico que, dado el elevado número de factores que pueden influir en él, nos refiramos preferentemente al caso de los gases más sencillos, como son los gases nobles A y Kr. Luego aludiremos brevemente al caso general de gases poliatómicos integrados por moléculas esféricas o alargadas.



MICHELS<sup>12</sup> et al.<sup>12</sup> observaron que los valores de  $\epsilon/k = 119$ ,  $8^\circ \text{K}$  y  $\rho = 3,405 \text{ \AA}$  en un potencial de LJ 12-6, reproducían los SCV del A en el intervalo  $273\text{--}423^\circ \text{K}$ ; pero, según demostraron FENDER y HALSEY<sup>13</sup>, dichos valores conducen, en el intervalo  $80\text{--}125^\circ \text{K}$ , a valores de B demasiado bajos, tanto con un potencial 12-6 como con el potencial *exp-6*, comprobándose así que los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  hallados a temperaturas medias o elevadas, no coinciden con los que resultan de medidas a bajas temperaturas. En cambio, una función LJ 12-6 con el mismo parámetro  $\sigma$  anterior y  $\frac{\epsilon}{k} = 125,2^\circ \text{K}$

da resultados concordantes con la experiencia. Además, los parámetros propuestos por MICHELS et al no reproducen los datos de viscosidad de JHONSTON y GRILLY<sup>14</sup>.

Sin embargo, haciendo uso también de las excelentes medidas llevadas a cabo posteriormente por MICHELS et al<sup>15</sup> para el A, MYERS y PRAUSNITZ<sup>16</sup> demuestran que no es posible reproducir satisfactoriamente los segundos coeficientes del virial entre  $133$  y  $423^\circ \text{K}$  con un solo par de parámetros de LJ.

Otro tanto sucede en el caso de Kr. A partir de sus medidas de B entre  $273$  y  $573^\circ \text{K}$ , BEATTLE et al<sup>17</sup> hallaron  $\epsilon/k = 172,7^\circ \text{K}$  y  $\sigma = 3,591 \text{ \AA}$  para una función 12,6, mientras que, según FENDER y HALSEY<sup>13</sup>,  $\epsilon/k = 182,9^\circ \text{K}$  y  $\sigma = 3,591 \text{ \AA}$  en el intervalo  $105\text{--}140^\circ \text{K}$ . Por otra parte, MASON<sup>18</sup> demuestra que estos parámetros no permiten reproducir las propiedades de transporte, para lo cual se precisaría que  $\epsilon/k = 225^\circ \text{K}$  y  $\sigma = 3,498 \text{ \AA}$ . Con el potencial *exp-6*, la situación no cambia. WHALLEY y SCHNEIDER<sup>19</sup> ajustaron los coeficientes del virial experimentales de A ( $173\text{--}873^\circ \text{K}$ ) y Kr ( $273\text{--}873^\circ \text{K}$ ) a una función de potencial *exp-6* y con ésta calcularon luego las propiedades cristalinicas; pues bien, la concordancia entre dichas propiedades calculadas y las experimentales es sólo mediana.

BARUA<sup>20</sup> demuestra que, para el Kr, la función *exp-6-8* es ligeramente superior que la *exp-6* a temperaturas moderadas pero peor a elevadas temperaturas; con el Xe, en cambio, sucede al revés, y BARUA concluye que el SCV no es lo suficientemente sensible para mostrar la importancia relativa de las contribuciones al potencial atractivo de los términos en  $r^{-6}$  y  $r^{-8}$ .

Con los parámetros  $\rho_0 = 3,328 \text{ \AA}$  y  $\epsilon/k = 146,10^\circ \text{K}$  para el A, y  $\rho_0 = 3,463 \text{ \AA}$  y  $\epsilon/k = 212$ ,  $38^\circ \text{K}$  para el Kr, PRAUSNITZ y MYERS<sup>21</sup> demostraron que el potencial de KIHARA conducía a valores para B en excelente acuerdo con los experimentales de MICHELS et al<sup>12</sup> y BEATTLE et al<sup>17</sup>, respectivamente, mostrándose la función de KIHARA en este aspecto superior a los otros potenciales hasta entonces propuestos. BARKER et al<sup>22</sup> llegan, sin embargo, a la conclusión de que, al menos para el A, no existe una única serie de parámetros que permitan ajustar simultáneamente los datos de viscosidad y SCV dentro de los errores experimentales.

KONOWALOW y HIRSCHFELDER<sup>23</sup> hacen uso del potencial de Mórse para calcular los parámetros de A y Kr a partir de datos de SCV, y obtienen, respectivamente,  $\epsilon/k = 144,8^\circ \text{K}$ ,  $r_m = 3,855 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 3,386 \text{ \AA}$ ,  $c = 5$ , y  $\epsilon/k = 182,7^\circ \text{K}$ ,  $r_m = 4,038 \text{ \AA}$ ,  $\sigma = 3,510 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,6$ . Con tales parámetros SAXENA y GAMBHIR<sup>24</sup> demuestran que la función de Mórse es superior desde el punto de vista de los coeficientes del virial a las de LJ 12-6 y *exp-6* en la región de bajas temperaturas. Con todo, un solo par de parámetros es insuficiente para reproducir satisfactoriamente también las demás propiedades de la sustancia<sup>25</sup>.

A la vista de la pobre información que las medidas de B suministran sobre la forma del potencial intermolecular, y de las discordancias observadas entre las medidas llevadas a cabo en distintas zonas de temperatura, WEIR et al<sup>26</sup> repiten la determinación de los SCV de A y Kr empleando un método tipo Burnett, pero en un intervalo de temperaturas lo más amplio posible ( $80\text{--}190^\circ \text{K}$  para A y  $110\text{--}225^\circ \text{K}$  para Kr). Los autores demuestran que el potencial de LJ es inadecuado para representar los valores de B en intervalos de temperatura amplios. Según ellos, los mínimos de los mejores potenciales de LJ son  $\epsilon/k = 116^\circ \text{K}$  para A y  $163^\circ \text{K}$  para Kr, pero tales profundidades son demasiado pequeñas para producir el rápido descenso de B observado a bajas tem-



peraturas; en cambio, con el potencial de KIHARA los parámetros hallados fueron:  $\sigma = 3,15 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 163,7^\circ \text{ K}$ ,  $\gamma = 0,164$  para A y  $\sigma = 3,42 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 213,9^\circ \text{ K}$ ,  $\gamma = 0,126$  para Kr. Los autores no quieren exagerar el significado físico de estas cifras, sino tan sólo exponerlas para evidenciar que la profundidad de los pozos "verdaderos" es ciertamente mayor que la prevista por una función de LJ y —en el caso del A— probablemente mayor que el valor ( $140\text{--}150^\circ \text{ K}$ ) generalmente admitido en una Discusión reciente de la *Faraday Society*.

Haciendo uso de un método diferencial, que exige el conocimiento previo de un valor de B para cada gas a una cierta temperatura, BYRNE *et al*<sup>27</sup> determinan los SCV de A, Kr,  $\text{CH}_4$  y sus mezclas a bajas temperaturas, y observan que al representar gráficamente  $B/B_{ref}$  frente a  $T/T_B$  ( $T_B$  = temperatura de Boyle y  $B_{ref}$  = valor de B a  $0,7 T_B^\circ \text{ K}$ ), los puntos se disponen satisfactoriamente sobre la gráfica del potencial 12-6, el cual, en dicho intervalo térmico, es superior al 12-6, como ya se había demostrado.

KLEIN y HANLEY<sup>28</sup>, considerando los coeficientes de viscosidad, de difusión, de virial y de Joule-Thomson como comprobaciones de la función potencial intermolecular, examinaron la relación entre aquéllos y los diferentes modelos propuestos. Para ello, definen un sistema "experimental" exacto, cuyas interacciones moleculares son descritas por el potencial LJ 12-6 y estudian con respecto a él las propiedades físicas citadas sin los efectos enmascaradores de los errores experimentales. Pues bien, mediante su "experiencia" idealizada, KLEIN y HANLEY demuestran que para todo sistema hay un intervalo de temperaturas en el que las distintas magnitudes macroscópicas son insensibles a la forma del potencial, y definen con carácter universal esta región de *temperatura intermedia* como aquella que, para las propiedades de transporte, satisfice a la condición  $2,4 < T_{12-6}^* < 5,0$  y para las de equilibrio  $2,0 < T_{12-6} < 10,0$ , siendo  $T_{12-6}^*$  una temperatura reducida igual a  $T/(\epsilon/k)_{12-6}$ . Las temperaturas por encima y por debajo de dichas zonas pertenecen, en cada caso, a las regiones de temperaturas elevadas y de bajas temperaturas, respectivamente.

En consecuencia, para poder discernir la función de potencial apropiada es necesario disponer de datos experimentales en estas últimas regiones, y ello con un error menor al 0,5% para las propiedades de transporte y 4% para el segundo coeficiente del virial correspondientes a una temperatura reducida  $T_{12-6}^* = 2$ . En fin, empleando los mejores resultados experimentales actuales, KLEIN y HANLEY concluyen que una única función, incluso triparamétrica, no sirve para representar ambas regiones "sensibles" (altas y bajas temperaturas), ni —dentro de una misma región— para representar propiedades diferentes.

En resumen, al considerar la contribución de los SCV de gases monoatómicos al establecimiento del potencial intermolecular, cabe señalar los siguientes puntos:

- 1) Aunque el SCV está relacionado con el potencial intermolecular, sólo da información acerca del área del pozo en la región atractiva, esto es, no permite determinar la forma exacta de la curva, de tal suerte que unos mismos datos experimentales de B pueden ajustarse con distintas series de parámetros.
- 2) Existe un intervalo de temperaturas en el que el SCV (al igual que las demás propiedades macroscópicas de un sistema) es insensible a la forma del potencial; sólo las medidas por encima o por debajo de esta región de temperaturas intermedias son las útiles para discernir la función adecuada.
- 3) El potencial de LJ 12-6 (el más empleado para describir las propiedades macroscópicas de gases) parece inadecuado para representar satisfactoriamente los datos, tanto a altas como a bajas temperaturas.
- 4) Sin embargo, una misma función de potencial, sea cual fuere, no sirve para ambas regiones de temperatura, si no se modifican sus parámetros.
- 5) Una función de energía intermolecular que sirve para describir las propiedades de equilibrio, no es generalmente buena para representar, con los mismos parámetros,



las de transporte en el intervalo térmico considerado, al menos fuera de la región de temperaturas intermedias en que la forma del potencial es de menor importancia.

Como las dificultades para hallar una expresión satisfactoria del potencial intermolecular pueden atribuirse, en parte, a la tendencia a emplear formas analíticas sencillas, algunos científicos proponen ecuaciones más complejas, generalmente de tipo polinómico, susceptibles, por tanto, de mayor flexibilidad a la hora de ajustarlas con los datos experimentales. Así, por ejemplo, GUGGENHEIM y MCGLASHAN<sup>29</sup> hallaron una expresión para el potencial de interacción entre átomos de argón que se aparta notoriamente de la forma de un potencial 12-6, pero que reproduce bien las propiedades de equilibrio del gas; no reproduce, en cambio, adecuadamente los coeficientes de viscosidad, que resultan demasiado bajos a temperaturas elevadas y demasiado altos a bajas temperaturas.

Más general, e igualmente compleja, es la ecuación propuesta por DYMOND, RIGBY y SMITH<sup>30</sup>:

$$u(r) = \epsilon \left[ 0,331 \left( \frac{r_m}{r} \right)^{28} - 1,2584 \left( \frac{r_m}{r} \right)^{24} + 2,07151 \left( \frac{r_m}{r} \right)^{18} - 1,74452 \left( \frac{r_m}{r} \right)^8 - 0,39959 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right],$$

también con dos parámetros, pero donde sólo los términos atractivos en  $r^{-6}$  y  $r^{-8}$  tienen base teórica. Esta función parece apropiada para representar los SCV, los coeficientes de Joule-Thomson y los calores de sublimación a 0° K de Ne, A, Kr y Xe.

Como se ve, el problema de hallar una ley de fuerzas que interprete exactamente los efectos intermoleculares, dista mucho de haber sido resuelto con carácter general. La situación es tanto más desconsoladora cuanto que a la conclusión anterior se ha llegado mediante el estudio del comportamiento de argón y kriptón, esto es, gases monoatómicos donde los campos de fuerzas son esféricos y, por tanto, independientes de la orientación y donde, además, no se superponen otros efectos que son ineludibles tanto en el caso de moléculas más ligeras, como de moléculas más complejas, incluso no polares.

En primer lugar, cuando se trata de fluidos donde la diferencia entre las mecánicas clásica y cuántica no es depreciable (por ejemplo  $H_2$ , He, Ne y el mismo A), el SCV precisa de una *corrección cuántica* que sólo puede calcularse si se conoce la función potencial. Estas correcciones se han calculado para el potencial de Kihara y para los de LJ 12-6, 9-6 y 8-6, y su influencia puede ser, a veces, considerable. En segundo lugar, entre las moléculas de un gas, además de las fuerzas de dispersión, existen otras debidas a momentos cuadrupolares, los cuales también contribuyen lógicamente al SCV. Tal efecto es especialmente notorio en gases como nitrógeno, dióxido de carbono, acetileno, etc.

La medida de coeficientes del virial de otros gases integrados por moléculas esféricas o alargadas, polares o no polares, conduce a una situación parecida a la descrita para el A y el Kr. CONNOLLY y KANDALIC<sup>31</sup> demuestran que sus medidas de B para benceno y *n*-octano, entre 200 y 300° C, complementadas en la zona de más bajas temperaturas por las que cita KORVEZEE<sup>32</sup> en su revisión de los datos conocidos hasta 1953 y las de ANDON *et al.*<sup>33</sup> para el benceno, y las MCGLASHAN y POTTER<sup>34</sup> para el *n*-octano, pueden representarse muy bien con un potencial de Kihara asignando al núcleo impenetrable del benceno una forma de plano exagonal cuyos vértices radican en los átomos de carbono (a diferencia de lo propuesto por el propio KIHARA, que los sitúa a mitad de distancia de los enlaces C-H) y al *n*-octano, la de plano alargado, pese a la evidencia de que, en algunas de sus formas, los átomos de carbono en el *n*-octano no son coplanares. Sin embargo, aunque el potencial de LJ 12-6 supone una simetría molecular esférica es posible ajustar dicho modelo a la región de temperaturas superiores o



inferiores, pero no a ambas a la vez. Más aun, CONNOLLY y KANDALIC demuestran asimismo que las medidas de  $B$  referentes a todas las parafinas normales inferiores al  $n$ -octano entonces conocidas, pueden representarse mediante una función de Kihara dentro del error experimental.

PRASNITZ y MYERS<sup>21</sup> examinan los datos hallados por diversos experimentadores para el SCV de varios gases puros (Xe, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) desde el punto de vista del potencial de Kihara, y encuentran siempre que las expresiones teóricas reproducen extremadamente bien los resultados observados. Ciertamente que, en algunos casos, el tamaño de los núcleos impenetrables era distinto de los propuestos por KIHARA, CONNOLLY y KANDALIC, pues los autores llegan a la conclusión de que dichos núcleos no tienen exactamente el tamaño de la molécula, sino que son algo menores; en otras palabras, las moléculas no actúan ni como esferas rígidas ni como centros puntiformes blandos, sino algo intermedio entre ambos extremos.

Los SCV de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> fueron determinados en época más reciente por HOOVER *et al.*<sup>35</sup> entre 215 y 273, 16° K y utilizados por ellos para hallar el mejor modelo de potencial que los describa. Este modelo era el de Kihara para metano, pero el de LJ para el etano.

Refiriéndose al caso de moléculas esféricas (A, Kr, Xe, CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> y neopentano), SCHRAMM<sup>36</sup> compara el potencial de LJ con el modelo del potencial esférico<sup>37</sup> desde el punto de vista de los coeficientes de virial y de viscosidad. El potencial esférico, que presupone una interacción de Lennard-Jones uniformemente distribuida sobre la superficie de las esferas implicadas, depende sensiblemente de  $\frac{r_m}{d}$  ( $r_m$  = distancia en el mínimo,  $d$  = diámetro de la molécula esférica), de tal forma que cuanto menor sea  $\frac{r_m}{d}$ , más abrupta es la rama repulsiva, cosa que en el potencial de LJ exige valores de  $n$  superiores a 12. Como resultado de su comparación, el autor considera que, a excepción del A, el potencial esférico constituye una mejor descripción de la variación de  $B$  y  $\eta$  con la temperatura que el de LJ. Claro que en la fórmula de la viscosidad hay que usar en todos los casos para  $r_m$  un valor más pequeño que en la del coeficiente del virial.

## Consideraciones finales

Confirmando la previsión teórica de que, a partir de los SCV, se hace una determinación poco precisa de la forma del potencial intermolecular, la observación experimental demuestra que, en efecto, los SCV de muchos gases integrados por moléculas incluso sencillas, pueden ajustarse bastante bien a modelos de potencial de forma completamente distinta, con tal de que sean iguales las áreas de la región atractiva de las curvas.

SHERWOOD y PRASNITZ<sup>10</sup> han hecho una excelente comparación de los distintos modelos de potencial tomando por base los datos experimentales de  $B(T)$  hasta entonces conocidos, y las conclusiones a que llegan son las siguientes: El potencial de LJ es siempre inferior a los tripamétricos, especialmente para moléculas grandes y asimétricas. El potencial de Sutherland es también inadecuado, sobre todo en el caso de moléculas pequeñas y simétricas. Los potenciales tripamétricos poseen la suficiente flexibilidad para ensanchar o estrechar el mínimo de la curva, según los casos; sin embargo, el potencial *exp-6* pierde flexibilidad para valores elevados de  $\alpha$ , mientras que tanto el potencial de Kihara como el de pozo rectangular conducen a valores de  $B(T)$  en concordancia con los observados para las diez sustancias por ellos consideradas den-



tro de los errores experimentales. La Fig. 2 muestra las curvas de potencial obtenidas por el argón con los distintos modelos, basadas en medidas de SCV, y en la Fig. 3 aparecen las correspondientes al neopentano.

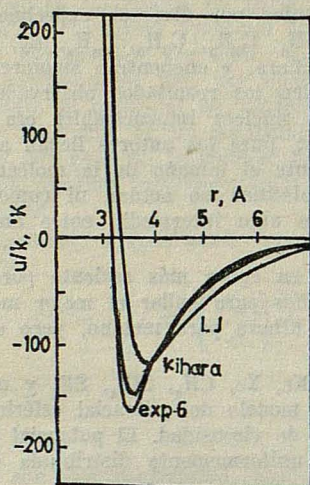


FIG. 2

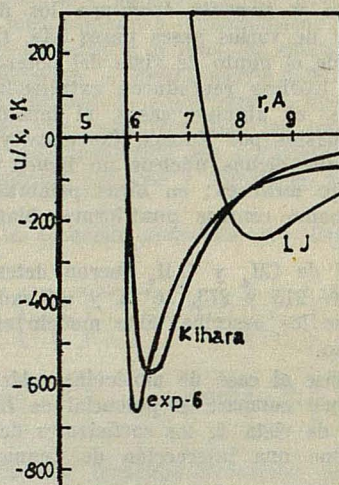


FIG. 3

La importancia de las propiedades de transporte en la caracterización de las fuerzas intermoleculares ha sido destacada por muchos investigadores. La experiencia empero ha demostrado en numerosos casos que propiedades de transporte y SCV para una misma sustancia incluso sencilla, no parecen conducir a la misma función de potencial, al menos en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que una y otra propiedad pueden referirse a regiones diferentes de una misma curva; así, a temperaturas muy bajas, la viscosidad suministra información acerca de la región de la curva correspondiente a distancias intermoleculares grandes, mientras que el SCV informa sobre la curva en las inmediaciones del mínimo<sup>37</sup>.

Casi todas las teorías en relación con las fuerzas intermoleculares se caracterizan porque conducen a modelos de potencial con unos pocos parámetros ajustables, que determinan la contribución de los términos atractivo y repulsivo, y, de hecho, sucede que si el intervalo de temperaturas no es grande, el potencial intermolecular puede representarse bastante satisfactoriamente mediante un modelo sencillo. Pero si la realidad no es tan sencilla (y la experiencia parece así confirmarlo), sucederá que las deficiencias de la teoría quedarán más o menos disimuladas en los valores numéricos que adquieran las constantes ajustables, a las cuales entonces no se puede atribuir un significado absoluto; así, el coeficiente del término  $r^{-6}$  del potencial LJ 12-6, determinado por medidas de SCV, no será ciertamente el verdadero valor del coeficiente de London.

Por ello, se acepta hoy generalmente que todavía no se conoce en forma inconcusa el potencial "verdadero" de ningún gas, por sencillas que sean las moléculas que lo integren. Sin embargo, el conocimiento de tales potenciales es fundamental para el progreso ulterior de la teoría mecanoestadística, ya que sólo la comparación de resultados experimentales exactos con previsiones teóricas bien fundadas puede revelar las posibles deficiencias de las formulaciones de la mecánica estadística, la importancia de las correcciones cuánticas y la contribución de las interacciones trimoleculares o de orden superior.



Podría parecer que el empleo de modelos de potencial más flexibles, que luego se justificarían teóricamente, habrían de ofrecer mejores posibilidades. Así, BOYS y SHAVITT<sup>38</sup> representan el potencial bimolecular mediante una función con un número ilimitado de parámetros ajustables; pero, aun entonces, MUNN y SMITH<sup>39</sup> demostraron que una misma serie de parámetros no servía para describir conjuntamente los coeficientes del virial y las propiedades de transporte de los gases nobles. Dadas las ventajas que ofrece el empleo de los modernos calculadores, FITTS<sup>4</sup> sugiere como alternativa aconsejable determinar numéricamente los potenciales verdaderos de diversos gases (preferiblemente monoatómicos) y disponerlos en forma tabulada para su elaboración con calculadores automáticos, sin necesidad de introducir restricciones arbitrarias.

Durante cierto tiempo se admitió que el tercer coeficiente del virial (TCV), que viene a constituir una representación de las fuerzas entre tres cuerpos, podría suministrar también información sobre el potencial bimolecular. Con arreglo a la mecánica estadística, este coeficiente puede considerarse expresado por la suma de una contribución de todos los potenciales bimoleculares posibles y de otra relativa a los trimoleculares; de hecho, los cálculos demuestran que la primera contribución difiere en un 60% de los TCV experimentales<sup>40</sup>, poniendo claramente de manifiesto la no aditividad de los potenciales bimoleculares.

Los cálculos de SHERWOOD y PRAUSNITZ<sup>10</sup> demuestran que el TCV es más sensible que el segundo a la forma del potencial, y por ello puede ser muy útil a la hora de elegir el modelo adecuado.

## BIBLIOGRAFIA

1. G. MIE: *Ann. Physik*, **37**, 201 (1962).
2. J. E. LENNARD-JONES: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 106**, 463 (1924).
3. T. KIHARA: *Rev. Modern. Phys.*, **25**, 831 (1953).
4. D. D. FITTS: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 73 (1966).
5. R. A. BUCKINGHAM y J. CORNER: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 189**, 118 (1947).
6. P. M. MORSE: *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
7. W. C. PFEFFERLE, JR., J. A. GOFF y J. G. MILLER: *J. Chem. Phys.*, **23**, 509 (1954).
8. *Loc. cit.*; *Physica*, **4**, 941 (1937).
9. R. B. BIRD y E. L. SPOTZ: *Univ. Wiscosin*, C. M. 599 (Proj. núm. 9.938) 1950; R. B. BIRD, E. L. SPOTZ y J. O. HIRSCHFELDER: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A**, **200**, 201 (1950).
10. A. E. SHERWOOD y J. M. PRAUSNITZ, *J. Chem. Phys.*, **41**, 429 (1964).
11. *Documentation Institute, Library of Congress, Document núm. 6.307*.
12. A. MICHELS, H. WIJKER y H. WIJKER: *Physica*, **15**, 627 (1949).
13. B. E. F. FENDER y G. D. HALSEY, JR.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962).
14. H. L. JOHNSTON y E. R. GRILLY: *J. Phys. Chem.*, **46**, 948 (1942).
15. A. MICHELS, J. M. LEVELT y W. DE GRAAFF: *Physica*, **24**, 659 (1958).
16. A. L. MYERS y J. M. PRAUSNITZ: *Physica*, **28**, 303 (1962).
17. J. A. BEATTLE, J. S. BRIERLEY y R. J. BARRIAULT: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1.615 (1952).
18. E. A. MASON: *J. Chem. Phys.*, **32**, 1.832 (1960).
19. E. WHALLEY y W. G. SCHNEIDER: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1.644 (1955).
20. A. K. BARUA: *J. Chem. Phys.*, **31**, 957 (1959).
21. J. M. PRAUSNITZ y A. L. MYERS: *A. J. Ch. E. Journal*, **9**, 5 (1963).
22. J. A. BARKER, W. FOCK y F. SMITH: *Phys. Fluids*, **7**, 897 (1964).
23. D. D. KONOWALOW y J. O. HIRSCHFELDER: *Phys. Fluids*, **4**, 629 (1961).
24. S. C. SAXENA y R. S. GAMBHIR: *Mol. Phys.*, **6**, 577 (1963).
25. D. D. FITTS: *loc. cit.*
26. R. D. WEIR, I. WYNN JONES, J. S. ROWLINSON y G. SAVILLE: *Trans. Far. Soc.*, **63**, 1.320 (1967).



27. M. A. BYRNE, M. R. JONES y L. A. K. STAVELEY: *Trans. Far. Soc.*, 64, 1.747 (1968).
28. H. J. M. HANLEY y M. KLEIN: *Nat. Bur. Stand. Tech. Note*, núm. 360 (1967).
29. E. A. GUGGENHEIM y M. L. MCGGLASHAN: *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 255, 456 (1960).
30. J. H. DYMOND, M. RIGBY y E. B. SMITH: *J. Chem. Phys.*, 42, 2.801 (1965).
31. J. F. CONNOLLY y G. A. KANDALIC: *Phys. Fluids*, 3, 463 (1960).
32. A. E. KORVEZEE: *Rec. trav. chim.*, 72, 483 (1953).
33. R. J. L. ANDON, J. D. COX, E. F. G., HERRINGTON y J. F. MARTIN: *Trans. Far. Soc.*, 53, 1.074 (1957).
34. M. W. MCGGLASHAN y D. J. B. POTTER: *Proc. of the Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids*, Lond., 1957.
35. A. E. HOOVER, I. NAGATA, TH. W. LELAND y R. KOBAYASHI: *J. Chem. Phys.*, 48, 2.633 (1968).
36. B. SCHRAMM: *Ber. Bunsengesell.*, 73, 217 (1969).
37. E. A. MASON y L. MONCHIK: *Intermolecular Forces, Advances in Chemical Physics*, Ed. J. O. Hirschfelder, p. 374 (1967).
38. S. F. BOYS e I. SHAVITT: *Nature*, 178, 1.340 (1956).
39. R. J. MUNN y F. L. SMITH: *J. Chem. Phys.*, 43, 3.998 (1965).
40. H. W. GRABEN y R. D. PRESENT: *Phys. Rev. Letters*, 9, 247 (1962); H. W. GRABEN, R. D. PRESENT y R. D. MCCULLOCH: *Phys. Rev.*, 144, 140 (1966).



## ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA 2-CLORO, 2-METILPROPANO 2-BROMO, 2-METILPROPANO

P O R

G. CHÓLIZ CALERO, M. MÍNGUEZ VALLE y C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza

### Summary

The chemical likeness and formal similarity (approximately spherical) of the molecules 2-chloro, 2-methylpropane and 2-bromo, 2-methylpropane strongly suggest a comparative thermodynamic study of the system constituted by both liquids with theoretical estimates. The study is carried out by measurements of vapour pressure at various temperatures (22°, 30, 40 and 50 °C) using a static method in which both the liquid and the pressure gauge are immersed in a thermostatic bath. The pure liquids are transferred to the measuring apparatus by a process of slow distillation under their own vapour pressure.

The vapour pressures of the pure liquids and different mixtures of them were measured covering the whole range of compositions. Following the method of calculus introduced by Carlson and Colburn, the coefficients of activity of both components were determined, and from these and the vapour pressures of pure substances, the partial pressures were calculated at the experimental temperatures over the whole range of concentrations.

In the same way the coefficients of the Redlich-Kister formula were calculated, and their dependance on temperature, which enables one to evaluate the heat of mixing at the four temperatures studied. The raised value of  $h^E$  with respect to  $g^E$  appears to confirm the dipolar intervention in the effect of mixing as the chief cause of the deviation from Raoult's law.

Existen varias razones para justificar el intenso, trabajo tanto teórico como experimental, que se ha realizado y continúa realizándose sobre las propiedades de las mezclas líquidas. El estudio de las propiedades de transporte (difusión, conductividad térmica, termodifusión, etc.) de los sistemas líquidos, desde el punto de vista termodinámico, tiene la gran ventaja de poder hallar regularidades generales sin postular modelo molecular alguno y, por tanto, de una validez permanente. En el caso de las propiedades de equilibrio, dichas regularidades pueden obtenerse mediante la termodinámica clásica, esto es, primero y segundo principios, pero el tratamiento de las propiedades de transporte ha de hacer uso de los métodos de la termodinámica de los procesos irreversibles.

El interés principal de estos estudios experimentales y de las relaciones que de ellos se deducen, está en la posibilidad de establecer una conexión con las fuerzas que actúan entre dos moléculas de especies diferentes, pues con un conocimiento exacto de las acciones intermoleculares se habría resuelto el problema perseguido desde siempre, a



saber, explicar las propiedades de las mezclas conociendo las de los componentes puros; ahora bien, las fuerzas entre dos moléculas de las especies *A* y *B* no son determinables sencillamente a partir de las fuerzas *A-A* y *B-B*, es decir, las fuerzas *A-B* no son una "media" de las *A-A* y *B-B*. Es verdad que con sustancias sencillas es posible la predicción aproximada de propiedades "promediando" las fuerzas intermoleculares, pero en la mayor parte de los casos este método es insatisfactorio e inadecuado para obtener una interpretación detallada de las mezclas.

El procedimiento a seguir es el inverso: a partir de las propiedades observadas para una mezcla binaria, investigar la naturaleza de las fuerzas *A-B*<sup>1</sup>.

El cálculo directo de las fuerzas intermoleculares por los métodos de la mecánica cuántica y la teoría estadística clásica, es realizable sólo para átomos y moléculas mucho más sencillas que las que suelen formar parte de los sistemas experimentales. Con todo, es posible así, incluso para moléculas complejas, obtener modelos de potencial aproximados que muestren la dependencia de la energía con la posición y orientación moleculares, pero estos potenciales contienen siempre dos o más parámetros que son incalculables. El cálculo de propiedades es riguroso sólo cuando se trata de conjuntos de moléculas que, o están casi completamente desordenadas, como en un gas diluido, o casi completamente ordenadas, como en un cristal cerca del cero absoluto, y la comparación de dicho cálculo con los resultados experimentales es la principal fuente de nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares.

En el caso de sistemas líquidos, con un grado de ordenación intermedio, no hay más remedio que acudir a representaciones aproximadas de diverso tipo, bien considerándolas como un "estado sólido" más desordenado o como un "estado gaseoso" más ordenado. En cualquier caso, sólo la experiencia es la que ha de proporcionar los datos necesarios.

Como se ve, el problema está planteado de forma que todo progreso en la teoría de soluciones (y por tanto en el conocimiento de las fuerzas intermoleculares), está hoy en gran parte supeditado a la posibilidad de disponer del mayor número de datos experimentales sobre las propiedades de sistemas de esta clase. La interpretación de los resultados es tanto más viable cuanto más parecidas de tamaño y forma sean las moléculas de ambos componentes, ya que entonces se pueden comparar más fácilmente con las previsiones teóricas proporcionadas por las diversas teorías acerca del estado líquido y de las soluciones.

La presente investigación experimental viene a representar una contribución al estudio termodinámico de sistemas líquidos binarios por medidas de presión de vapor, habiendo elegido para ello las sustancias (cloruro de butilo terciario y bromuro de butilo terciario) cuyas moléculas, aproximadamente esféricas, muestran bastante similitud.

De acuerdo con la definición de LEWIS<sup>2</sup>, en una solución ideal la fugacidad de un componente es proporcional a su fracción molar en todo el intervalo de concentraciones y a toda temperatura y presión; la constante de proporcionalidad es precisamente la fugacidad del componente al estado puro, esto es:

$$f_i = f_{o,i} x_i \quad (1)$$

( $x_i$  = fracción molar del componente *i* en la mezcla). Para bajas presiones de vapor, es posible sustituir fugacidades por presiones, con lo que la ecuación (1) se convertiría en:

$$p_i = p_{o,i} x_i \quad (2)$$

Esta ecuación fue hallada empíricamente por RAOULT<sup>3</sup> y haciendo uso de ella puede calcularse fácilmente, por medidas de presión de vapor, la composición de la fase vapor en equilibrio con una mezcla líquida de composición conocida.

Una solución ideal se caracteriza porque su formación a partir de los componentes puros no va asociada a cambio de volumen ni a efecto térmico alguno, lo cual equivale a admitir que las fuerzas intermoleculares no sólo son independientes de la composición sino que, además, resultan igualmente afectadas por la temperatura.



La solución ideal es un caso límite al que tienden ciertas soluciones reales, pero el comportamiento de la inmensa mayoría de estas últimas difiere —más o menos— del ideal. Dicha desviación viene expresada por el valor de la *actividad* y del *coeficiente de actividad*. La actividad de un componente en una mezcla se define por la relación entre la fugacidad de dicho componente en la mezcla y la correspondiente a un estado standard a la misma temperatura:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (3)$$

En virtud de la definición de fugacidad:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (4)$$

resulta que la actividad es una medida de la diferencia de los potenciales químicos correspondientes al estado dado y al estado standard. Este último suele ser el de la sustancia pura a la temperatura y presión del sistema; esto es, la actividad de la sustancia pura es siempre igual a la unidad, y la actividad de un componente en una solución ideal es igual a su fracción molar. Precisamente la relación entre la actividad y la fracción molar de una sustancia en una mezcla es lo que se define como coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , de la misma. Los coeficientes de actividad constituyen, pues, una medida de las desviaciones que las soluciones reales muestran del comportamiento ideal y por ello su determinación es obligada en todo estudio termodinámico de aquéllas, particularmente en el cálculo de las llamadas funciones termodinámicas de exceso.

Todas las relaciones empíricas o semiempíricas que expresan la dependencia de la actividad (o coeficiente de actividad) con la composición del sistema a temperatura y presión constantes, se basan en la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} + \dots + x_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x_k} = 0 \quad (5)$$

o bien:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + \dots + x_k \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial x_k} = 0, \quad (6)$$

la cual expresa esa dependencia a partir del menor número posible de datos experimentales.

Pues bien, Wohl<sup>4</sup> empleó la entalpía libre de exceso  $G^E$  (esto es, la diferencia entre la entalpía libre de mezcla para el sistema real y la correspondiente a la solución ideal, a la misma presión y temperatura) para expresar la dependencia respecto de la composición, y propone la ecuación general siguiente:

$$\frac{g^E}{2,303 RT \sum_i q_i x_i} = \sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j z_k a_{ijk} + \dots \quad (7)$$

donde  $g^E$  es la entalpía libre de exceso molar  $\left( \frac{g^E}{\sum n_i} \right)$ ,  $q_i, q_j, \dots$  son constantes que denomina volúmenes molares efectivos de los componentes  $i, j, \dots$  y  $z_i, z_j, \dots$  son las correspondientes fracciones en volumen:

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (8)$$



Las constantes empíricas  $a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ , ... miden las interacciones moleculares  $ip$ ,  $ijk$ , ... En el caso concreto de un sistema binario, la ecuación de Wohl de tercer orden es:

$$\frac{g^E}{2,303 RT} \cdot \frac{1}{(q_1 x_1 + q_2 x_2)} = 2z_1 z_2 a_{12} + 3z_1^2 z_2 a_{112} + 3z_1 z_2^2 a_{122} \quad (9)$$

(ya que  $a_{12} = a_{21}$ ), la cual puede escribirse también así:

$$\frac{g^E}{2,303 RT} = \left( x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2 \right) z_1 z_2 \left( B \frac{q_1}{q_2} z_1 + A z_2 \right) \quad (10)$$

siendo:

$$A = q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) \quad \text{y} \quad B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112}).$$

Derivando (10) respecto de  $n_1$  y  $n_2$ , se obtienen las relaciones que dan la variación de los coeficientes de actividad de los componentes 1 y 2, respectivamente, con la composición del sistema:

$$\log \gamma_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{G^E}{2,303 RT} \right) = z_2^2 \left[ A + 2 z_1 \left( B \frac{q_1}{q_2} - A \right) \right] \quad (11)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{\partial}{\partial n_2} \left( \frac{G^E}{2,303 RT} \right) = z_1^2 \left[ B + 2 z_2 \left( A \frac{q_1}{q_2} - B \right) \right] \quad (12)$$

Las tres constantes  $A$ ,  $B$ , y  $\frac{q_2}{q_1}$ , deben ser determinadas a partir de los datos experimentales.

Pues bien, a fin de facilitar el empleo de las ecuaciones anteriores, se introducen ciertas condiciones simplificadoras que, a costa de una mayor limitación en el uso de las fórmulas resultantes, permiten eludir alguna de las constantes desconocidas. De hecho, algunas de tales ecuaciones fueron anteriores a la propia ecuación de Wohl. Así, por ejemplo, la simplificación propuesta por van Laar consiste en suponer que  $\frac{q_2}{q_1} = \frac{B}{A}$ , con lo que las ecuaciones (11) y (12) se convierten en:

$$\log \gamma_1 = A z_2^2 = \frac{A}{\left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \frac{A}{B} \right)^2} \quad (13)$$

$$\log \gamma_2 = B z_1^2 = \frac{B}{\left( 1 + \frac{x_2}{x_1} \frac{B}{A} \right)^2} \quad (14)$$

Tal aproximación es aceptable cuando la relación entre los volúmenes molares de las sustancias puras difiere marcadamente de la unidad.

Las constantes  $A$  y  $B$  representan, pues, los valores límites siguientes:

$$A = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \log \gamma_1 \quad (15)$$

$$B = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \log \gamma_2$$



El método experimental utilizado para el cálculo de  $A$  y  $B$  (y, por tanto, de los coeficientes de actividad) ha sido las medidas de presiones de vapor en función de la composición a temperatura constante. Además, CARLSON y COLBURN<sup>5</sup> proponen un método que hace posible calcular las constantes  $A$  y  $B$  en las ecuaciones de tercer orden sin conocer la composición de equilibrio líquido-vapor. Dicho método se basa en el hecho de que en las inmediaciones del componente puro, su coeficiente de actividad tiende a la unidad.

El proceso de cálculo es el siguiente: La presión de vapor total del sistema viene expresada por

$$P = p_1 + p_2 = \gamma_1 x_1 p_{0,1} + \gamma_2 x_2 p_{0,2}$$

siendo  $p_1$  y  $p_2$  las presiones parciales de los componentes 1 y 2. De dicha ecuación se deduce:

$$\gamma_1 = \frac{P - \gamma_2 x_2 p_{0,2}}{x_1 p_{0,1}} = \frac{P - p_2}{x_1 p_{0,1}} \quad (16)$$

$$\gamma_2 = \frac{P - \gamma_1 x_1 p_{0,1}}{x_2 p_{0,2}} = \frac{P - p_1}{x_2 p_{0,2}}$$

o bien, teniendo en cuenta que para  $x_2 \rightarrow 1$  es  $\gamma_2 \rightarrow 1$  y para  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $\gamma_1 \rightarrow 1$ :

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{P - x_2 p_{0,2}}{x_1 p_{0,1}} \quad (17)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{P - x_1 p_{0,1}}{x_2 p_{0,2}}$$

De esta manera, se calculan los *coeficientes de actividad aparentes*. Representando ahora  $\log \gamma_1$  frente a  $x_1$  y extrapolando para  $x_1 = 0$ , se determina la constante  $A$ ; análogamente,  $B$  resulta de extrapolar la gráfica de  $\log \gamma_2$  en función de  $x_2$  para  $x_2 = 0$ .

Conocidas  $A$  y  $B$ , las ecuaciones (13) y (14) permiten calcular los *coeficientes de actividad reales*  $\gamma$ , a partir de éstos, obtener las funciones termodinámicas molares de exceso:

$$g^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (18)$$

$$S^E = -RT \left( x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right) - R (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (19)$$

$$h^E = \Delta h_{mezola} = -RT^2 \left( x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right) \quad (20)$$

Una solución para la que  $s^E = 0$  (por tanto,  $g^E = h^E$ ) se llama regular. La condición dicha implica que  $\frac{\partial (RT \ln \gamma_2)}{\partial T} = 0$ , esto es, para soluciones regulares el

logaritmo de los coeficientes de actividad es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Si, por el contrario,  $h^E = 0$ , la solución recibe el nombre de *atérmica*. La desviación respecto de la idealidad se debe, en ellas, a efectos de entropía, ya que entonces  $g^E = Ts^E$ . La condición de atermicidad implica que los coeficientes de actividad son independientes de la temperatura.



## Parte experimental

Las presiones de vapor se midieron por un método estático, haciendo uso de un dispositivo cuyas características y manipulaciones se describieron en otro lugar<sup>6</sup>.

La temperatura del baño en que se hallaban sumergidos el manómetro y la ampolla con el líquido objeto de estudio, se mantenía constante dentro de una oscilación máxima de  $\pm 0,01^\circ$ , y medida con termómetros Beckmann previamente calibrados y ajustados.

El calibrado del espacio que ha de ocupar el vapor en equilibrio con la fase líquida condujo a los resultados siguientes:

Volumen, a  $19,6^\circ\text{C}$ , desde la llave de acceso a la rama corta del manómetro, hasta el extremo del índice de vidrio . . . . . 46,05 ml  
Volumen, a  $17,8^\circ\text{C}$ , de la rama corta manométrica en su sección uniforme. 8,288 ml

El primero se obtuvo calibrando la columna de vidrio con agua bidestilada recién hervida, y el segundo con mercurio bidestilado.

El bromuro de butilo terciario usado fue un producto Merck para análisis, que fue sometido a destilación fraccionada repetidas veces, tomando cada vez la fracción intermedia. El líquido así obtenido se sometió luego a una serie de cristalizaciones sucesivas, conservando siempre la fracción de punto de fusión intermedio.

El control de pureza se hizo midiendo el índice de refracción de la fracción última con refractómetro de Abbe y lámpara de sodio. El resultado obtenido fue 1,4267 a  $23^\circ\text{C}$  frente al valor 1,4268 que, para la misma temperatura, se calcula de los datos<sup>7</sup> a  $20^\circ\text{C}$  (1,4283).

El cloruro de butilo terciario fue preparado a partir de alcohol butílico terciario, también Merck, y sometido a idéntico proceso de purificación física. El líquido final mostró el índice de refracción de 1,3839 (a  $23^\circ\text{C}$ ), mientras que el valor hallado por KUSHNER<sup>8</sup> es  $n_D^{20} = 1,3859$ .

Con los líquidos purificados, se procedió a llenar las ampollitas que luego han de acoplarse al aparato de medida.

La operación de llenado se lleva a cabo bajo vacío (o mejor, a la presión de vapor ortóbara del líquido) y consiste en una serie de destilaciones y condensaciones que constituyen, al mismo tiempo, una nueva y más eficaz purificación de aquél. El dispositivo a tal fin usado es el mismo que se utilizó anteriormente.

## Presión de vapor de los líquidos puros

En las Tablas I y II se consignan los resultados obtenidos para las presiones de vapor (mm. de Hg. corregidas a  $0^\circ\text{C}$ ) de  $\text{ter-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  y  $\text{ter-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ , respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 20 a  $50^\circ\text{C}$ .

A partir de los correspondientes datos experimentales, se han hallado —mediante ajuste por mínimos cuadrados— las ecuaciones sencillas de presión de vapor de las sustancias puras en dicho intervalo térmico, a saber:

$$\text{terc. C}_4\text{H}_9\text{Br:} \quad \log p = 4,9631 - \frac{1725,4}{T}$$

$$\text{terc. C}_4\text{H}_9\text{Cl:} \quad \log p = 4,5605 - \frac{1477,9}{T}$$

En las tablas III y IV aparecen las desviaciones entre presiones observadas y calculadas con dichas ecuaciones, pudiendo apreciarse que, así como en el caso del  $\text{ter-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  la fórmula parece ser bastante satisfactoria, no sucede lo mismo con el  $\text{ter-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ , para el que sería preciso proponer una ecuación algo más compleja



TABLA I

$t^a$ (°C.)	Presión (mm. de Hg)
22,00	115,90
22,20	116,74
25,99	136,34
29,91	159,27
30,00	160,40
32,55	178,34
39,96	244,84
40,00	244,95
41,83	262,28
46,82	317,19
49,35	346,20
50,00	353,15

TABLA II

$t^a$ (°C.)	Presión (mm. de Hg)
22,00	277,50
22,42	281,77
25,99	318,18
30,00	365,50
30,06	369,37
32,07	395,09
37,37	478,01
40,00	524,00
41,04	544,52
42,53	573,90
46,56	655,99

TABLA III

$C_4H_9Br$			
$T^{\circ}K$	$-\log P$ (calc.)	$-\log P$ (obs.)	$\log P$
298,36	0,81360	0,81361	— 0,00001
302,15	0,74620	0,74618	+ 0,00002
306,07	0,67869	0,67861	+ 0,00008
308,71	0,62957	0,62949	+ 0,00008
316,12	0,49193	0,49187	+ 0,00006
317,99	0,46206	0,46205	+ 0,00001
322,98	0,37950	0,37945	+ 0,00005
325,51	0,34148	0,34151	— 0,00003



TABLA IV

 $C_4H_9Cl$ 

$T^{\circ}K$	$-\log P$ (calc.)	$-\log P$ (obs.)	$\log P$
295,58	0,4394	0,4309	+ 0,0085
299,15	0,3797	0,3781	+ 0,0016
303,21	0,3135	0,3134	+ 0,0001
305,23	0,2813	0,2841	— 0,0028
310,53	0,1987	0,2014	— 0,0027
314,20	0,1431	0,1448	— 0,0017
315,69	0,1209	0,1220	— 0,0011
319,71	0,0620	0,0639	— 0,0019

### Presiones de vapor de las mezclas

El método operatorio seguido para determinar las presiones de vapor de las mezclas en función de su composición, es el mismo ya descrito en publicación anterior<sup>6</sup>. La cantidad de ambos componentes se halló por pesada, y antes de cada medida a una temperatura dada, la mezcla se homogeneiza mediante la agitación producida (magnéticamente) por un pequeño núcleo de hierro revestido de vidrio. Las temperaturas de trabajo fueron 22, 30, 40 y 50 °C.

En la tabla V se reproducen los valores hallados en todo el intervalo de concentraciones y en la fig. 1 se representa la variación de la presión de vapor con la fracción molar para cada una de las temperaturas de experiencia.

TABLA V

Fracción molar de $C_4H_9Cl$ ( $x_1$ )	Presión de vapor de mezcla (mm. Hg)			
	22 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0,000	115,90	160,40	244,95	353,15
0,195	160,90	215,00	311,30	431,40
0,332	188,40	247,00	350,60	487,20
0,435	207,70	268,30	378,00	527,10
0,543	227,90	291,00	408,20	569,00
0,683	248,10	316,90	445,00	621,60
0,915	272,10	353,80	503,20	705,80

### Coefficientes de actividad

Los coeficientes de actividad aparentes de ambos componentes se calculan haciendo uso de las ecuaciones (17). El cálculo correcto de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  implica, sin embargo, no sólo una determinación precisa de la presión de vapor total, sino también un conocimiento exacto de la composición de la mezcla líquida en cada instante. Ahora bien, esta composición resulta afectada por la distinta medida en que tiene lugar la evaporación de cada componente, la cual a su vez depende del volumen de la fase gaseosa y de la temperatura de experiencia. Conociendo la composición del sistema preparado, se trata entonces de calcular la corrección que, en cada caso, debe introducirse para hallar la composición actual.



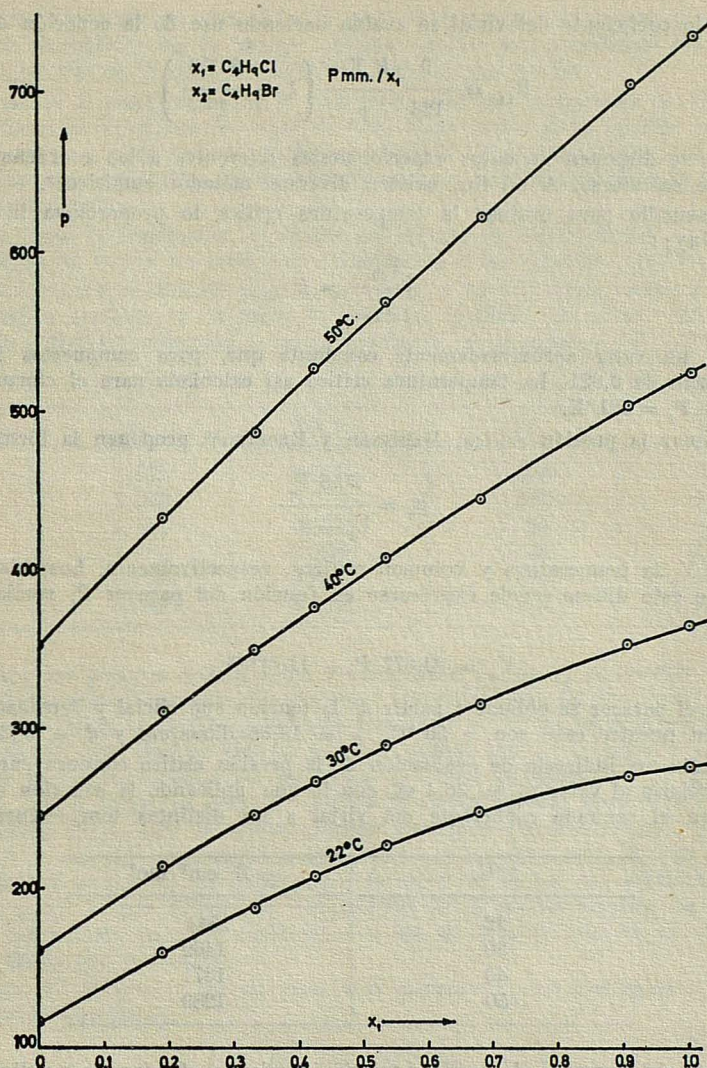


FIG. 1

El número de moles del componente 1 en la fase vapor, viene dado por:

$$n_1^g = \frac{p_1 V}{RT + B_{11} p_{11}} \quad (21)$$

siendo  $p_1$  la presión de vapor del componente 1 en la mezcla a la temperatura  $T$ ,  $V$  el volumen de la fase vapor y  $B_{11}$ , el coeficiente del virial de 1. Calculado análogamente  $n_2^g$ , la fracción molar,  $x_1^l$ , del componente 1 en el líquido será:

$$x_1^l = \frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} = \frac{n_1 - n_1^g}{(n_1 - n_1^g) + (n_2 - n_2^g)} \quad (22)$$



El segundo coeficiente del virial se evalúa haciendo uso de la ecuación de Berthelot,

$$B_{11} = \frac{9}{128} \frac{R T_c}{p_c} \left( 1 - \frac{6 T_c^2}{T^2} \right)$$

Como no se disponen de datos experimentales referentes a las coordenadas críticas, éstas han de calcularse. A tal fin, existen diversos métodos empíricos.

El más sencillo para evaluar la temperatura crítica lo proporciona la relación de Guldberg - Guye:

$$\frac{T_{cb}}{T_{cr}} = k$$

donde  $k$  es un valor aproximadamente constante que, para compuestos halogenados, oscila en torno de 0,621. La temperatura crítica así calculada para el cloruro de butilo terciario es:  $T_c = 521^\circ\text{K}$ .

Para estimar la presión crítica, MEISSNER y REDDING<sup>10</sup> proponen la fórmula:

$$p_c = \frac{20,8 T_c}{V_c - 8}$$

siendo  $T_c$  y  $V_c$  la temperatura y volumen críticos, respectivamente. Los mismos autores sugieren que este último puede expresarse en función del paracor  $P$ , mediante la relación:

$$V_c = (0,377 P + 11,0)^{1,25}$$

A su vez el paracor se obtiene a partir de la tensión superficial y densidad del líquido puro, que en nuestro caso son, a  $30^\circ\text{C}$ .,  $\sigma = 18,35$  dinas/cm y  $d = 0,8294$  gr/ml<sup>11</sup>.

En fin, esta vía indirecta de evaluación de la presión crítica conduce para el cloruro de butilo terciario al valor  $p_{cr} = 36,4$  at. con lo que, aplicando la ecuación de Berthelot, se halla para el segundo coeficiente del virial a las distintas temperaturas:

$t^\circ\text{C}$ .	$-B$ cm <sup>3</sup> /mol
22	1544
30	1462
40	1371
50	1289

En el caso del bromuro de butilo terciario, siguiendo el mismo procedimiento, obtenemos los valores:

$$T_{cr} = 550^\circ\text{K} \quad \sigma = 21,24 \text{ din/cm} \quad d = 1,2055 \text{ gr/ml}$$

$$p_{cr} = 36,2 \text{ at.}$$

con lo que a las distintas temperaturas el segundo coeficiente del virial será:

$t^\circ\text{C}$ .	$-B$ cm <sup>3</sup> /mol
22	+ 1813
30	+ 1716
40	+ 1600
50	+ 1493



ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA 2-CLORO, 2-METILPROPANO, 2-BROMO, 2-METILPROPANO

Con todas las reservas que este obligado procedimiento de cálculo nos pueda ofrecer, su importancia (negativa) es de menor cuantía porque los resultados del mismo se utilizan en el cálculo de lo que, en definitiva, es una corrección.

Para determinar la composición de la fase vapor mediante ecuaciones del tipo de (21), se precisa conocer las presiones de vapor de cada componente en la mezcla, cuyo cálculo implica, a su vez, un conocimiento de la composición del sistema. Esto obliga a hacer uso de aproximaciones sucesivas, hasta obtener valores coincidentes para la fracción del componente considerado.

He aquí, a título de ilustración, el detalle del cálculo de las fracciones molares corregidas del cloruro de butilo terciario correspondientes a las mezclas estudiadas a 22 °C.

Las medidas experimentales de presión de vapor, a 22 °C., sobre sistemas cuya composición se indica también en la tabla V, permiten realizar un primer cálculo de los coeficientes de actividad aparentes  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , mediante las ecuaciones (17). Estos son los resultados:

$x_1$	$\gamma_1$	$\log \gamma_1$	$\gamma_2$	$\log \gamma_2$
0,195	1,249	0,0966	1,145	0,0588
0,332	1,192	0,0763	1,225	0,0881
0,435	1,178	0,0711	1,329	0,1235
0,543	1,161	0,0648	1,458	0,1638
0,683	1,115	0,0473	1,594	0,2025
0,915	1,033	0,0141	1,847	0,2665

Extrapolando las gráficas de  $\log \gamma_1$  en función de  $x_1$  y  $\log \gamma_2$  en función de  $x_2$  para  $x_1 = 0$  y  $x_2 = 0$ , respectivamente, se obtienen las constantes de van Laar:  $A = 0,122$  y  $B = 0,292$ . Con tales constantes y las ecuaciones (13) y (14) se calculan los coeficientes de actividad reales, que para la mezcla de  $x_1 = 0,195$ , son  $\gamma_1 = 1,026$  y  $\gamma_2 = 1,006$ . Estos se usan ahora para hallar las presiones de vapor parciales:  $p_1 = x_1 \gamma_1 p_{0,1}$  y  $p_2 = x_2 \gamma_2 p_{0,2}$  y, a partir de ellas, el número de moles de cada componente en la fase gaseosa [ecuación (21)]. Con la nueva presión corregida [ecuación (22)], se repite el mismo proceso de cálculo, determinando sucesivamente las constantes de van Laar, (ahora  $A = 0,129$  y  $B = 0,298$ ), los coeficientes de actividad reales, las presiones de vapor  $p_1$  y  $p_2$ ,  $n_1^g$  y  $n_2^g$  y, por último, la composición de la mezcla líquida. El cálculo demuestra que los valores hallados coinciden con los de la aproximación anterior y, por tanto, puede darse por terminado.

En la tabla VI se consignan las fracciones molares  $x_1$  así corregidas, relativas a todas las mezclas estudiadas:

TABLA VI

$x_1$ (no correg.)	$x_1$ (corregida)			
	22°	30°	40°	50°
0,195	0,193	0,192	0,191	0,190
0,332	0,329	0,328	0,327	0,326
0,435	0,431	0,430	0,429	0,428
0,543	0,540	0,539	0,538	0,537
0,683	0,679	0,678	0,677	0,676
0,915	0,913	0,912	0,911	0,910



Las constantes  $A$  y  $B$  así halladas a cada temperatura son:

Constante	22°	30°	40°	50°
$A$	0,129	0,105	0,053	0,020
$B$	0,298	0,179	0,082	0,045

En las tablas VII a X, se consignan los coeficientes de actividad reales correspondientes a los sistemas investigados, así como a mezclas de composición redondeada (por inter-

TABLA VII

22 °C $x_1$	Coeficientes de actividad reales			
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,000	0,12900	0,00000	1,346	1,000
0,100	0,11993	0,00063	1,319	1,001
0,193	0,10606	0,00262	1,277	1,006
0,200	0,10504	0,00284	1,274	1,007
0,300	0,09179	0,00729	1,235	1,017
0,329	0,08787	0,01009	1,224	1,024
0,400	0,07769	0,01526	1,196	1,036
0,431	0,07327	0,01818	1,184	1,043
0,500	0,06283	0,02720	1,156	1,064
0,540	0,05679	0,04539	1,140	1,110
0,600	0,04765	0,04619	1,116	1,112
0,679	0,03525	0,06803	1,085	1,170
0,700	0,03220	0,07525	1,077	1,189
0,800	0,01729	0,11975	1,041	1,317
0,900	0,00538	0,18885	1,013	1,545
0,913	0,00422	0,20016	1,010	1,585
1,000	0,00000	0,29800	1,000	1,986

TABLA VIII

30 °C $x_1$	Coeficientes de actividad reales			
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,000	0,10500	0,00000	1,274	1,000
0,100	0,09254	0,00067	1,237	1,001
0,192	0,08081	0,00268	1,204	1,006
0,200	0,07986	0,00293	1,202	1,007
0,300	0,06705	0,00722	1,167	1,016
0,328	0,06337	0,00888	1,157	1,021
0,400	0,05426	0,01414	1,133	1,033
0,430	0,05049	0,01777	1,126	1,042
0,500	0,04171	0,02447	1,101	1,058
0,539	0,03696	0,02956	1,089	1,070
0,600	0,02971	0,03921	1,071	1,094
0,678	0,02100	0,05468	1,050	1,134
0,700	0,01871	0,05976	1,044	1,147
0,800	0,00938	0,08800	1,022	1,224
0,900	0,00266	0,12653	1,006	1,338
0,912	0,00210	0,13200	1,005	1,355
1,000	0,00000	0,17900	1,000	1,510



## ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA 2-CLORO, 2-METILPROPANO, 2-BROMO, 2-METILPROPANO

T A B L A IX

40 °C $x_1$	Coeficientes de actividad reales			
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,000	0,05300	0,00000	1,130	1,000
0,100	0,04614	0,00037	1,112	1,001
0,191	0,03993	0,00144	1,096	1,003
0,200	0,03928	0,00159	1,094	1,004
0,300	0,03250	0,00386	1,077	1,009
0,327	0,03066	0,00468	1,073	1,011
0,400	0,02589	0,00744	1,061	1,017
0,429	0,02402	0,00877	1,057	1,020
0,500	0,01955	0,01264	1,046	1,029
0,538	0,01726	0,01512	1,041	1,036
0,600	0,01366	0,01987	1,032	1,047
0,677	0,00957	0,02714	1,022	1,065
0,700	0,00843	0,02965	1,019	1,070
0,800	0,00412	0,04264	1,009	1,103
0,900	0,00114	0,05971	1,003	1,147
0,911	0,00092	0,06188	1,002	1,153
1,000	0,00000	0,08200	1,000	1,208

T A B L A X

50 °C $x_1$	Coeficientes de actividad reales			
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,000	0,02000	0,00000	1,048	1,000
0,100	0,01816	0,00009	1,043	1,000
0,190	0,01641	0,00038	1,039	1,001
0,200	0,01620	0,00045	1,038	1,001
0,300	0,01411	0,00115	1,033	1,002
0,326	0,01354	0,00141	1,032	1,003
0,400	0,01189	0,00235	1,028	1,005
0,428	0,01127	0,00280	1,026	1,006
0,500	0,00959	0,00426	1,022	1,010
0,537	0,00872	0,00521	1,020	1,012
0,600	0,00720	0,00720	1,016	1,016
0,676	0,00539	0,01041	1,013	1,024
0,700	0,00482	0,01166	1,011	1,027
0,800	0,00259	0,01843	1,006	1,043
0,900	0,00080	0,02879	1,002	1,068
0,910	0,00067	0,03008	1,002	1,072
1,000	0,00000	0,04500	1,000	1,109

La fig. 2 muestra la variación de  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$  con la composición a las cuatro temperaturas de experiencia.



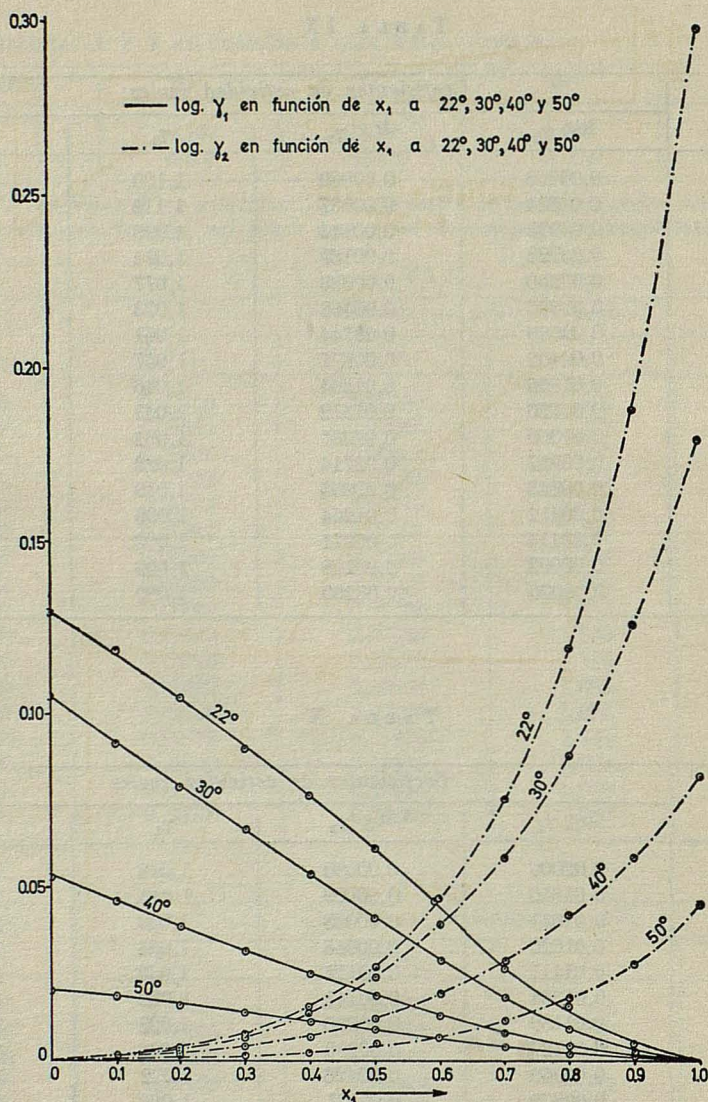


FIG. 2

Una vez calculados los coeficientes de actividad, puede comprobarse la consistencia de los datos experimentales, teniendo en cuenta que ha de verificarse la igualdad<sup>12</sup>:

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0.$$

En otras palabras, al representar  $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  frente a  $x_1$ , el área por encima del eje de abscisas debe ser igual al área por debajo del mismo (a temperatura constante), (figuras 3 y 4).



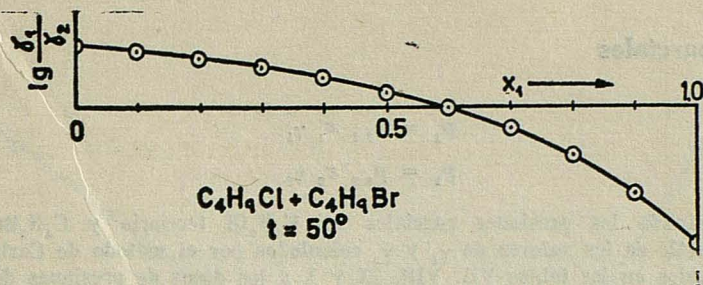


FIG. 3

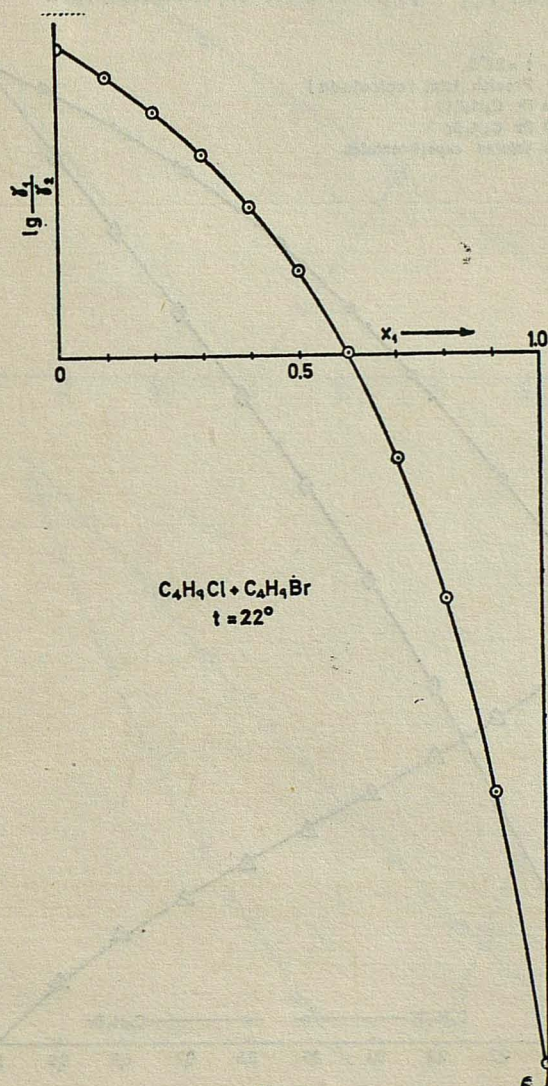


FIG. 4



# Presiones parciales

Como :

$$p_1 = p_{0,1} x_1 \gamma_1$$

$$p_2 = p_{0,2} x_2 \gamma_2$$

hemos determinado las presiones parciales del  $C_4H_9Cl$  terciario y  $C_4H_9Br$  terciario ( $p_1$  y  $p_2$ ) a partir de los valores de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  calculados por el método de Carlson y Colburn, consignados en las tablas VII, VIII, IX y X y los datos de presiones de vapor de los componentes puros,  $p_{0,1}$  y  $p_{0,2}$ , obtenidos experimentalmente.

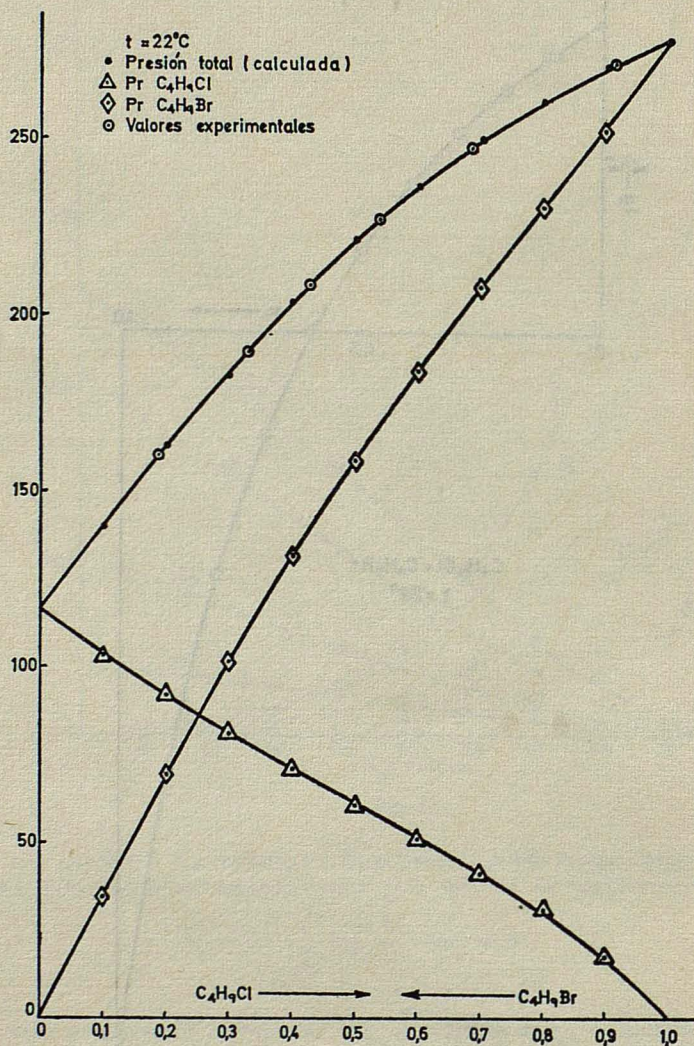


FIG. 5



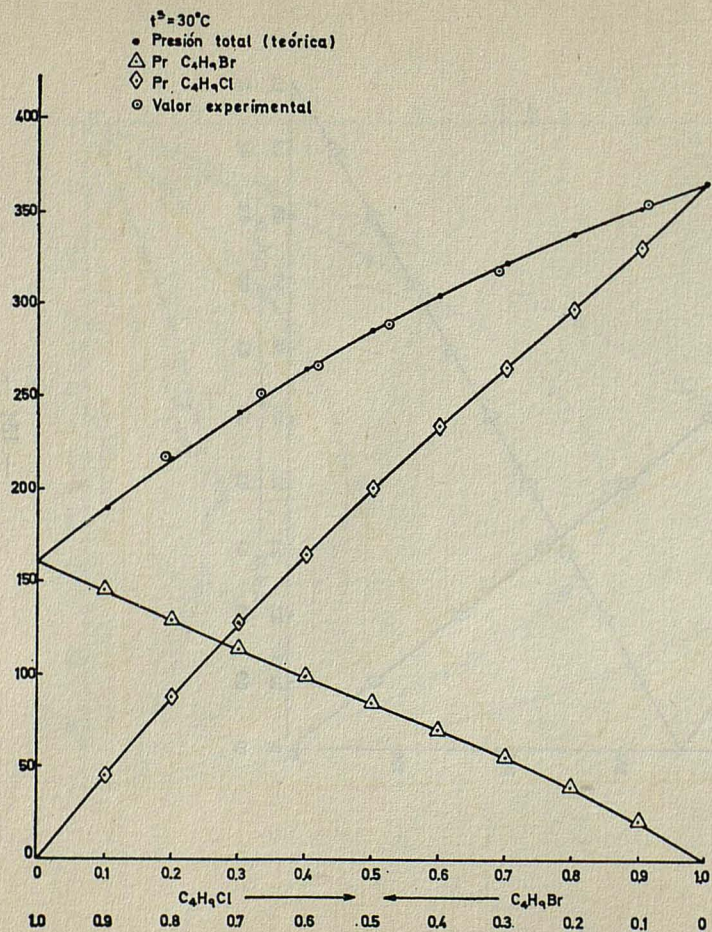


FIG. 6

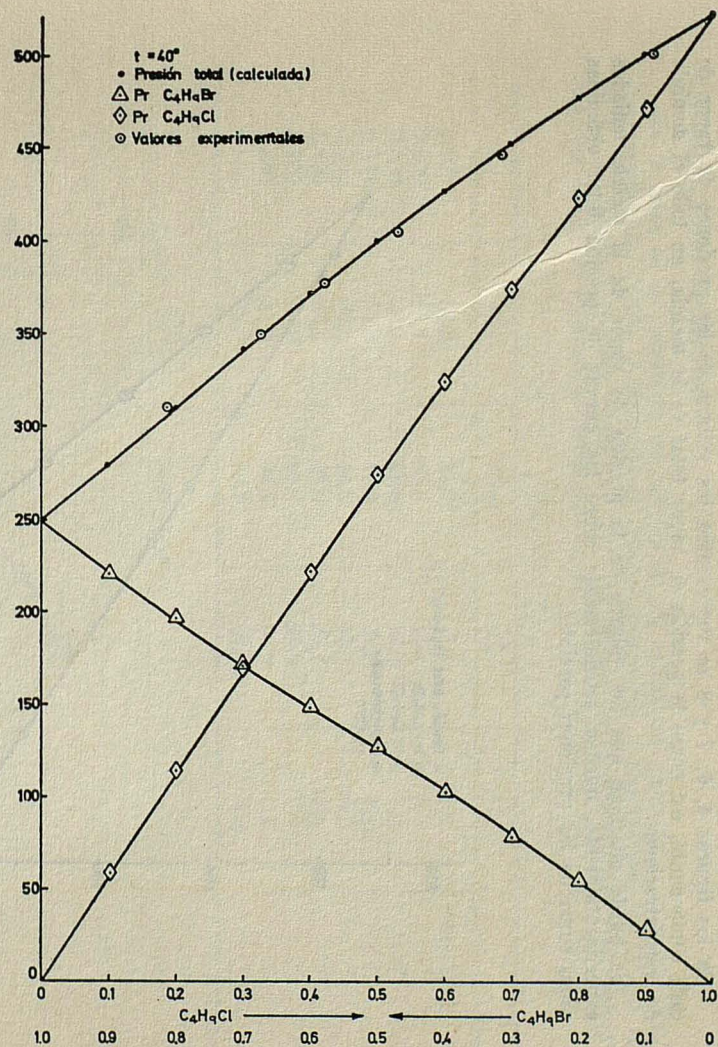


FIG. 7



En las figuras 5, 6, 7 y 8 se representan los valores de las presiones de vapor de cada componente, así como la presión de vapor total de la mezcla, en todo el dominio de concentraciones.

Se puede observar que los valores de la presión de vapor de la mezcla hallados experimentalmente, quedan sensiblemente sobre las curvas de presión total obtenidas como suma de las presiones parciales.

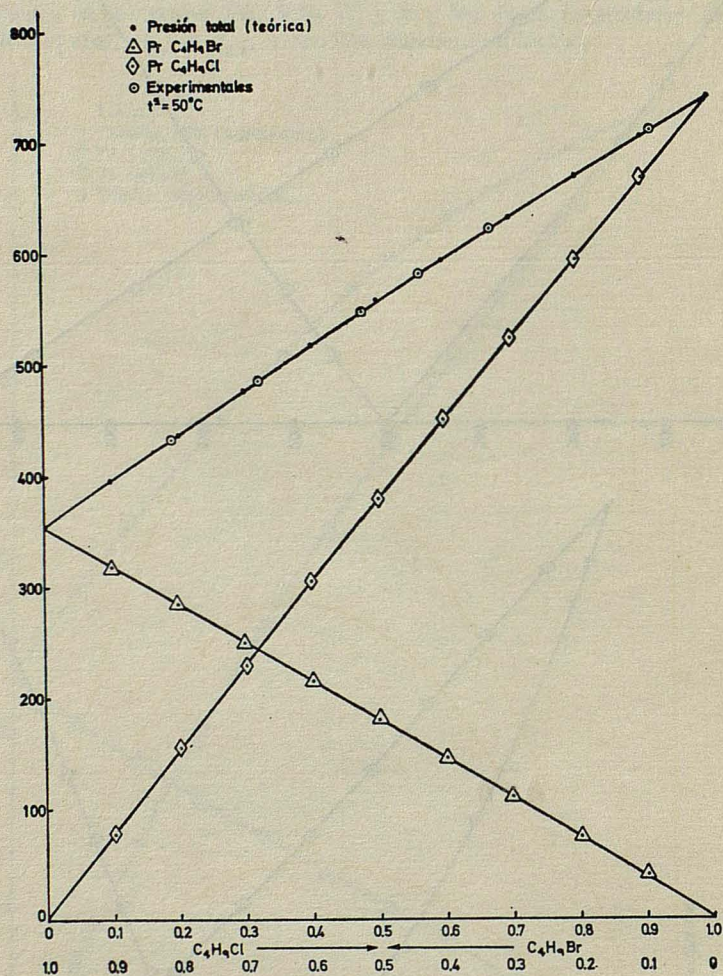


FIG. 8



## Entalpía libre de exceso

En la tabla XI se consignan los valores de  $g^E$ , calculados mediante la ecuación (18), correspondientes a todo el intervalo de fracciones molares y temperaturas de 22, 30, y 50 °C. La figura 9 permite comprobar que las curvas son prácticamente simétricas y que, por tanto, su máximo es independiente de la temperatura.

TABLA XI

$x_1$	$g_{22}^E$	$g_{30}^E$	$g_{40}^E$	$g_{50}^E$	
0,100	16,6	13,7	7,1	2,8	cal./mol.
0,200	31,4	25,4	13,1	5,3	"
0,300	44,1	34,9	17,8	7,4	"
0,400	54,3	41,9	21,2	9,1	"
0,500	60,8	45,9	23,1	10,2	"
0,600	63,6	46,5	23,1	10,6	"
0,700	60,9	43,0	21,2	10,2	"
0,800	51,0	34,8	16,9	8,5	"
0,900	32,0	20,9	10,0	5,3	"

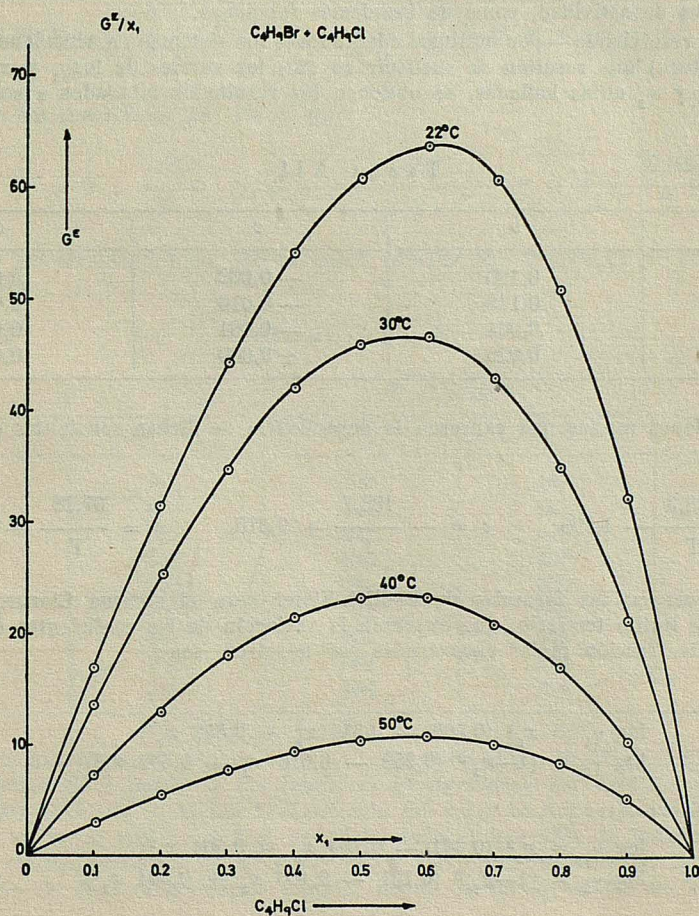


FIG. 9



## Discusión

Todas las curvas de presiones de vapor en función de la concentración obtenidas para el sistema  $C_4H_9Cl$  terciario/ $C_4H_9Br$  terciario muestran, a las diversas temperaturas, una desviación positiva a la ley de Raoult que disminuye con temperatura creciente. A  $50^\circ C$ , la mezcla se comporta casi como ideal, como indican los valores de los coeficientes de actividad —todos muy próximos a la unidad— y las pequeñas entalpías libres de exceso calculadas para dicha temperatura.

Esta circunstancia puede parecer, en principio, algo sorprendente por el hecho de que ambas sustancias poseen un momento dipolar considerable (2,14 D para el  $C_4H_9Cl$  en solución bencénica y 2,21 D para el  $C_4H_9Br$ , también en benceno<sup>13</sup>) y, por tanto, las fuerzas orientadoras deben jugar un papel importante. Ahora bien, como éstas disminuyen con la temperatura, se ve que hacia los  $50^\circ C$ . el efecto de orientación es muy pequeño y también las fuerzas de dispersión son de pequeña cuantía.

Determinando los parámetros  $b$ ,  $c$  y  $d$ , puede obtenerse una expresión analítica entre coeficiente de actividad y composición a cada temperatura, de aplicación cómoda sobre todo en el cálculo de las funciones termodinámicas de exceso, y asimismo puede preverse (a través de los coeficientes  $b$ ,  $c$ , y  $d$ ) la variación con la temperatura tanto de los coeficientes de actividad, como de las demás funciones.

En efecto, resolviendo —por mínimos cuadrados— los sistemas de ecuaciones (uno para cada temperatura) que resultan de sustituir en (23) los valores de  $\log \gamma_1$  y  $x_1$  y en (24) los de  $\log \gamma_2$  y  $x_2$  antes hallados, se obtienen los resultados tabulados a continuación:

TABLA XII

$t^\circ C$	$b$	$c$	$d$
22	0,180	— 0,062	0,046
30	0,133	— 0,016	0,042
40	0,064	— 0,001	0,040
50	0,026	$\pm 0,000$	0,032

Las ecuaciones medias que expresan la dependencia de dichas constantes con la temperatura son:

$$b = \frac{558,3}{T} - 1,708 \quad c = -\frac{188,7}{T} + 0,575 \quad d = \frac{37,88}{T} - 0,091 \quad (25)$$

En consecuencia, las fórmulas de Redlich-Kister para el sistema Cloruro de Butilo —Bromuro de Butilo terciario, que expresan la variación de los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  con la fracción molar encontradas por nosotros, son:

A  $22^\circ C$ .

$$\log \gamma_1 = x_2^2 (0,596 - 0,844 x_2 + 0,552 x_2^2)$$

$$\log \gamma_2 = (1-x_2)^2 (0,288 - 0,616 x_2 + 0,552 x_2^2)$$

A  $30^\circ C$ .

$$\log \gamma_1 = x_2^2 (0,391 - 0,736 x_2 + 0,504 x_2^2)$$

$$\log \gamma_2 = (1-x_2)^2 (0,191 - 0,400 x_2 + 0,504 x_2^2)$$



ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA 2-CLORO, 2-METILPROPANO, 2-BROMO, 2-METILPROPANO

A 40 °C.

$$\begin{aligned}\log \gamma_1 &= x_2^2 (0,267 - 0,068 x_2 + 0,480 x_2^2) \\ \log \gamma_2 &= (1-x_2)^2 (0,105 - 0,324 x_2 + 0,480 x_2^2)\end{aligned}$$

A 50 °C.

$$\begin{aligned}\log \gamma_1 &= x_2^2 (0,187 - 0,513 x_2 + 0,384 x_2^2) \\ \log \gamma_2 &= (1-x_2)^2 (0,058 - 0,257 x_2 - 0,384 x_2^2)\end{aligned}$$

El calor de mezcla  $h^E$  puede calcularse a partir de  $g^E$  y su coeficiente de temperatura mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz. En la práctica, sin embargo, este método no es satisfactorio, ya que un cálculo de pendientes puede introducir errores a veces considerables, sobre todo si se lleva a cabo por vía gráfica. Hemos preferido por ello hacer uso de la expresión que para  $h^E$  se deduce a partir de la fórmula de Redlich-Kister a saber:

$$h^E = 2,303 RT x (1-x) [ b' + c' (2x-1) + d' (2x-1)^2 + \dots ]$$

donde

$$b' \equiv b - \left( \frac{\partial b}{\partial T} \right)_p, \quad c' \equiv c - \left( \frac{\partial c}{\partial T} \right)_p, \quad d' \equiv d - \left( \frac{\partial d}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

Mediante las ecuaciones (25) se ve que:

$$b' = b + \frac{568,3}{T}; \quad c' = c - \frac{188,7}{T}; \quad d' = d + \frac{37,88}{T}$$

expresiones que sustituidas en (26) permiten calcular los valores de  $h^E$  consignados en la tabla XIII:

T A B L A X I I I I

$x_1$	$h^E$ (cal/mol)			
	22 °C.	30 °C.	40 °C.	50 °C.
0,1	197	193	187	182
0,2	370	362	351	341
0,3	516	504	490	476
0,4	629	616	597	580
0,5	700	685	665	645
0,6	720	702	684	664
0,7	675	661	641	621
0,8	552	539	524	509
0,9	333	328	316	507

Hemos de insistir en la poca garantía que ofrece el cálculo de  $h^E$  mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz a partir de las funciones  $g^E$  calculadas por medidas de presión de vapor (incluso teniendo en cuenta la desviación del vapor al comportamiento ideal), pues admitiendo un error medio del 2 % en  $g^E$  en todo el intervalo de temperaturas investigado, los errores probables en  $h^E$  y  $Ts^E$  deben ser, aproximadamente, del 20 %<sup>14</sup>. Con todo, a falta de dato calorimétrico alguno, hemos hecho el cálculo de los calores de



mezcla, no para destacar el aspecto cuantitativo, sino más bien por el interés cualitativo que, a pesar de todo, puede ofrecer.

Por de pronto, el elevado valor de  $h^E$  frente a  $g^E$  confirma la intervención de la influencia dipolar en el efecto de mezcla como causa principal de la desviación de ésta a la ley de Raoult, ya que, como consecuencia de su carácter electrostático, las uniones dipolares requieren bastante energía para destruirse y de ahí el acusado carácter endotérmico de la mezcla.

Al aumentar la temperatura, disminuye el efecto de orientación, por lo que el calor de mezcla debe disminuir también, como, en efecto, así sucede, si bien el cambio no es tan acusado como podría esperarse, dado que a 50 °C. la mezcla parece comportarse casi como ideal.

Esto hace suponer que el efecto en el cambio de entropía debe ser igualmente notorio, por cuanto al destruirse parcialmente la ordenación impuesta por los dipolos, el proceso de mezcla irá asociado a una entropía de exceso positiva.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. R. ROWLINSON, *Loquids and liquids Mixtures*, Butterworths. Sci. Pub. 1959, pág. 111.
- 2 G. N. LEWIS y M. RANDALL, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, New York (1923).
- 3 F. M. RAULT, C. R. 103, 1125 (1886); Z. Phys. Chem. Z, 353 (1888).
- 4 K. WOHL, *Trans. Amer. Chem. Engrs.* 42 215 (1946); *Chem Engrs. Progr.* 49, 218 (1953).
- 5 H. C. CARLSON y A. P. COLBURN, *Inst. Engrs. Chem.* 34, 581 (1942).
- 6 M. MÍNGUEZ VALLE, G. CHÓLIZ CALERO y C. GUTIÉRREZ LOSA, *Rev. Real Acad. Cienc. Ex., Fís. y Nat.*, Madrid, LXIII, 533 (1969).
- 7 *Handbook of Chemistry and Physics*, 46 th Ed. 1965-1966.
- 8 L. M. KUSHNER, R. W. CROWE y C. P. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1091 (1950).
- 9 *Physical Methods of Organic Chemistry*, Edit. por A. WEISSBERGER, 2.ª Edic., Vol. I, parte I, New York. London Intersc. (1949).
- 10 H. P. MEISSNER y E. M. REDDING, *Ind. Eng. Chem.* 34, 521 (1942).
- 11 *Organic Solvents, Technique of Organic Chemistry*, Vol. VII; *Organic Solvents*, Edit. por A. WEISSBERGER y E. S. PROSKAUER, 2.ª Edic., p. 189 (1955).
- 12 O. REDLICH y A. T. KISTER, *Ind. Eng. Chem.* 40, 345 (1948).
- 13 J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Sci. Pub. p. 194 (1955).
- 14 J. S. ROWLINSON, *Loc. cit.* p. 131.



# PERTURBACIONES DE CORTO PERIODO EN EL MOVIMIENTO DE UN SATELITE ARTIFICIAL, EN FUNCION DE LAS VARIABLES DE HILL

POR

RAFAEL CID PALACIOS y JOSÉ F. LAHULLA FORNIÉS

Departamento de Física de la Tierra y del Cosmos

## Summary

In this article on the motions of artificial satellites moving in the gravitational field of the earth without drag, the short-periodic perturbations in function of the Hill's canonical variables, are derived by direct integration. The results are much more simply than the obtained by Brouwer and the formulary more compact than the formulary given by Izsack.

## 1. Introducción

Entre los métodos que se han aplicado para integrar las ecuaciones del movimiento de un satélite artificial, uno de los más empleados es el de von Zeipel (1916).

Basándose en dicho método integró BROUWER (1959) las ecuaciones en una teoría de primer orden, y más tarde, KOZAY (1962) extendió esta solución al segundo orden; ambas soluciones están expresadas en función de las variables de Delaunay.

Una dificultad inherente a este método, y por tanto a las soluciones anteriores, consiste en tener que expresar las perturbaciones de corto período en función de las variables de Delaunay.

Ya KOZAY, en el trabajo anteriormente citado, observó este problema, por lo cual, una vez obtenidas las perturbaciones de corto período, en función de las variables de Delaunay, las vuelve a expresar en función de las coordenadas  $r$  y  $u$  usando fórmulas diferenciales.

Teniendo en cuenta lo anterior y puesto que  $r$  y  $u$  son dos de las variables del sistema canónico propuesto por HILL (1913), hemos considerado de interés obtener las perturbaciones de corto período en función de estas variables, por aplicación directa del método de von Zeipel, sin necesidad de calcularlas primero en las variables de Delaunay y después hacer los cambios precisos, como hizo IZSAK (1963).

Como era natural esperar, los resultados obtenidos son más simples que los dados por BROUWER y más compactos que los de IZSAK.



## 2. Ecuaciones del movimiento y obtención de la función determinante

Las ecuaciones del movimiento de un satélite en el campo gravitatorio de la Tierra son:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x} \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial y} \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial z} \quad (2.1.)$$

siendo

$$U = \frac{\mu}{r} \left[ 1 - \sum_n \left( \frac{a_e}{r} \right)^n J_n P_n(\sin \beta) \right] \quad (2.2)$$

y donde  $a_e$  es el radio ecuatorial terrestre, que tomaremos como unidad, y  $J_n$  los distintos armónicos zonales.

Las variables de Hill que utilizaremos son las siguientes:

$$\begin{aligned} R &= \frac{dr}{dt} & r &= \text{radio vector} \\ G &= \sqrt{\mu a (1 - e^2)} & u &= \text{argumento de latitud} \\ H &= G \cos I & h &= \text{longitud del nodo ascendente.} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Si el argumento del perigeo y la anomalía verdadera los representamos por  $g$  y  $f$ , respectivamente, tendremos:

$$u = g + f \quad (2.4.)$$

La relación entre estas variables y las correspondientes cartesianas ( $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ ) vienen dadas por las expresiones:

$$\begin{aligned} x &= r \left( \cos u \cos h - \frac{H}{G} \sin u \sin h \right) & x \dot{y} - y \dot{x} &= H \\ y &= r \left( \cos u \sin h + \frac{H}{G} \sin u \cos h \right) & \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 &= R^2 + \frac{G^2}{r^2} \\ z &= r \frac{\sqrt{G^2 - H^2}}{G} \sin u & x \dot{x} + y \dot{y} + z \dot{z} &= r R \end{aligned} \quad (2.5)$$

Usando estas variables, se obtiene el sistema canónico de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial r} & \frac{dG}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{dH}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial h} \\ \frac{dr}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial R} & \frac{du}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial G} & \frac{dh}{dt} &= -\frac{\partial F}{\partial H} \end{aligned} \quad (2.6)$$

con el hamiltoniano

$$F = -\frac{1}{2} \left( R^2 + \frac{G^2}{r^2} \right) + \frac{\mu}{r} \left[ 1 - \sum_n \frac{1}{r^n} J_n P_n(\sin \beta) \right] \quad (2.7)$$



Ahora bien, si  $I$  representa la inclinación de la órbita con respecto al plano ecuatorial, tendremos:

$$\begin{aligned}\operatorname{sen} \beta &= \operatorname{sen} I \operatorname{sen} u \\ 2 \operatorname{sen}^2 \beta &= \operatorname{sen}^2 I (1 - \cos 2u)\end{aligned}\quad (2.8)$$

y si, además, suponemos  $J_2$  una cantidad pequeña y nulos los restantes armónicos  $J_n$ , la expresión (2.7) podremos ponerla, tras sencillas simplificaciones, en la forma:

$$F = -\frac{1}{2} \left( R^2 + \frac{G^2}{r^2} \right) + \frac{\mu}{r} + \frac{\mu J_2}{r^3} (B_{20} + B_{22} \cos 2u) \quad (2.9)$$

donde hemos designado por  $B_{20}$ ,  $B_{22}$ ,  $\theta$ , las expresiones

$$B_{20} = -\frac{1}{4} (1 - 3\theta^2) \quad B_{22} = \frac{3}{4} (1 - \theta^2) \quad \theta = \frac{H}{G} \quad (2.10)$$

Como vemos, la variable  $h$  no aparece en el hamiltoniano, por lo cual es  $H$  constante.

Consideremos ahora, una transformación canónica de las variables  $(R, G, H, r, u, h)$  a otras  $(R', G', H', r', u', h')$  con ayuda de una función determinante  $S(R', G', H', r, u, h)$ . Entonces, tendremos:

$$\begin{aligned}R &= \frac{\partial S}{\partial r} & G &= \frac{\partial S}{\partial u} & H &= \frac{\partial S}{\partial h} \\ r' &= \frac{\partial S}{\partial R'} & u' &= \frac{\partial S}{\partial G'} & h' &= \frac{\partial S}{\partial H'}\end{aligned}\quad (2.11)$$

y las ecuaciones (2.6) en las nuevas variables, serán las siguientes:

$$\begin{aligned}\frac{dR'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial r'} & \frac{dG'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial u'} & \frac{dH'}{dt} &= \frac{\partial F^*}{\partial h'} \\ \frac{dr'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial R'} & \frac{du'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial G'} & \frac{dh'}{dt} &= -\frac{\partial F^*}{\partial H'}\end{aligned}\quad (2.12)$$

con un nuevo hamiltoniano  $F^*$ , que verifica la condición

$$F^*(R', G', H', r', u') = F(R, G, H, r, u) \quad (2.13)$$

Siguiendo el método de von Zeipel, calcularemos  $S$  de forma que en el nuevo hamiltoniano  $F^*$  no aparezca la variable angular  $u'$ .

Para ello, desarrollemos  $S$  y  $F^*$  en serie de potencias de un pequeño parámetro del orden de  $J_2$ :

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots \quad (2.14)$$

$$F^* = F_0^* + F_1^* + F_2^* + \dots \quad (2.15)$$

escogiendo  $S_0$  en la forma

$$S_0 = R'r + G'u + H'h \quad (2.16)$$



Entonces, sustituyendo en (2.13) las expresiones de las variables  $(R, G, H, r', u', h')$  dadas por (2.11), resulta la igualdad

$$F_0 \left( \frac{\partial S}{\partial r}, \frac{\partial S}{\partial u}, r \right) + F_1 \left( \frac{\partial S}{\partial u}, \frac{\partial S}{\partial h}, r, u \right) = F_0^* \left( R', G', H', \frac{\partial S}{\partial R'} \right) + F_1^* \left( R', G', H', \frac{\partial S}{\partial R'} \right) + F_2^* \left( R', G', H', \frac{\partial S}{\partial R'} \right) \quad (2.17)$$

Desarrollando ambos miembros por la fórmula de Taylor, con aproximación de segundo orden, obtendremos

$$\begin{aligned} & F_0(R', G', r) + \frac{\partial F_0}{\partial R'} \frac{\partial S_1}{\partial r} + \frac{\partial F_0}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial u} + \frac{\partial F_0}{\partial R'} \frac{\partial S_2}{\partial r} + \frac{\partial F_0}{\partial G'} \frac{\partial S_2}{\partial u} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial R'^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial G'^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial u} \right)^2 + \frac{\partial^2 F_0}{\partial R' \partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial u} + F_1(G', H', r, u) + \\ & + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial u} = F_0^* + \frac{\partial F_0^*}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial R'} + \frac{\partial F_0^*}{\partial r} \frac{\partial S_2}{\partial R'} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0^*}{\partial r^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial R'} \right)^2 + \\ & + F_1^*(R', G', H', r) + \frac{\partial F_1^*}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial R'} + F_2^*(R', G', H', r) \end{aligned} \quad (2.18)$$

y comparando los términos de los mismos órdenes, tenemos las siguientes ecuaciones:

orden 0 
$$F_0(R', G', r) = F_0^* \quad (2.19)$$

orden 1

$$\frac{\partial F_0}{\partial R'} \frac{\partial S_1}{\partial r} + \frac{\partial F_0}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial u} + F_1 = \frac{\partial F_0^*}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial R'} + F_1^* \quad (2.20)$$

orden 2

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_0}{\partial R'} \frac{\partial S_2}{\partial r} + \frac{\partial F_0}{\partial G'} \frac{\partial S_2}{\partial u} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial R'^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0}{\partial G'^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial u} \right)^2 + \frac{\partial^2 F_0}{\partial R' \partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial u} + \\ & + \frac{\partial F_1}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial u} = \frac{\partial F_0^*}{\partial r} \frac{\partial S_2}{\partial R'} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_0^*}{\partial r^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial R'} \right)^2 + \frac{\partial F_1^*}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial R'} + F_2^* \end{aligned} \quad (2.21)$$

La primera, o sea (2.19), nos da:

$$F_0^* = -\frac{1}{2} \left( R'^2 + \frac{G'^2}{r'^2} \right) + \frac{\mu}{r'} \quad (2.22)$$

Por otra parte, si descomponemos la función  $F_1$  en la forma

$$F_1 = F_{1s} + F_{1p} \quad (2.23)$$



donde  $F_{1s}$  representa la parte independiente de  $u$  y  $F_{1p}$  la parte dependiente de  $u$ , la expresión (2.9) del hamiltoniano, nos indica que será

$$F_{1s} = \frac{\mu J_2}{r^3} B_{20} \quad F_{1p} = \frac{\mu J_2}{r^3} B_{22} \cos 2u \quad (2.24)$$

Según esto, la ecuación (2.20) la podemos descomponer en dos:

$$\frac{\partial F_0}{\partial R'} \frac{\partial S_1}{\partial r} + \frac{\partial F_0}{\partial G'} \frac{\partial S_1}{\partial u} - \frac{\partial F_0^*}{\partial r} \frac{\partial S_1}{\partial R'} = -F_{1p} \quad (2.25)$$

$$F_{1s} = F_1^* \quad (2.26)$$

De la segunda obtenemos inmediatamente  $F_1^*$ , que será

$$F_1^* = \frac{\mu J_2}{r^3} B'_{20} \quad (2.27)$$

En cuanto a la primera, si tenemos en cuenta las relaciones

$$\frac{\partial F_0}{\partial R'} = -R' \quad \frac{\partial F_0}{\partial G'} = -\frac{G'}{r^2} \quad \frac{\partial F_0^*}{\partial r} = \frac{G'^2}{r^3} - \frac{\mu}{r^2} \quad (2.28)$$

la podemos escribir en la forma

$$r^3 R' \frac{\partial S_1}{\partial r} + G' r \frac{\partial S_1}{\partial u} + (G'^2 - \mu r) \frac{\partial S_1}{\partial R'} = \mu J_2 B'_{22} \cos 2u \quad (2.29)$$

Esta ecuación en derivadas parciales de primer orden podrá ser integrada para obtener la función determinante  $S_1$ . En efecto, el sistema asociado a (2.29) es

$$\frac{dr}{R' r^3} = \frac{du}{G' r} = \frac{dR'}{G'^2 - \mu r} = \frac{dS_1}{\mu J_2 B'_{22} \cos 2u} \quad (2.30)$$

De la primera y tercera resulta la conocida ecuación del movimiento elíptico

$$R' = \sqrt{-\frac{G'^2}{r^2} + 2 \left( \frac{\mu}{r} + C \right)} \quad (2.31)$$

De la segunda y cuarta, teniendo en cuenta la fórmula del radio vector

$$\frac{1}{r} = \frac{\mu (1 + e \cos f)}{G^2} \quad (2.32)$$

obtenemos la expresión:

$$S_1 = \frac{\mu^2 J_2}{2 G'^3} B'_{22} \left[ \sin 2u + e \sin (2u - f) + \frac{e}{3} \sin (2u + f) \right] \quad (2.33)$$



### 3. Obtención de las perturbaciones de corto período

Conocida  $S_1$  se han calculado sus derivadas con respecto a las seis variables teniendo en cuenta que  $S_1$  depende de  $R'$ ,  $G'$ ,  $r$ , no sólo explícitamente, sino también por medio de  $e$  y  $f$ .

Así, las fórmulas de derivación son, en estos casos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial R'} &= \left( \frac{\partial S_1}{\partial R'} \right) + \frac{R' G'^2}{\mu^2 e} \frac{\partial S_1}{\partial e} + \frac{R' G'^2}{\mu^2 e^2} \frac{\partial S_1}{\partial f} \frac{\cos f}{\sin f} \\ \frac{\partial S_1}{\partial r} &= \left( \frac{\partial S_1}{\partial r} \right) + \left( \frac{G'^2}{\mu e r^2} - \frac{G'^4}{\mu^2 r^3 e} \right) \frac{\partial S_1}{\partial e} + \\ &+ \left[ \frac{G'^2}{\mu^2 e^2 r^3} (\mu r - G'^2) \frac{\cos f}{\sin f} + \frac{G'^2}{\mu e r^2 \sin f} \right] \frac{\partial S_1}{\partial f} \\ \frac{\partial S_1}{\partial G'} &= \left( \frac{\partial S_1}{\partial G'} \right) + \left[ \frac{2 G'^3}{\mu^2 r^2 e} + \frac{R'^2 G'}{\mu^2 e} - \frac{2 G'}{\mu r e} \right] \frac{\partial S_1}{\partial e} + \\ &\left[ -\frac{2 G'}{\mu r e^2} \frac{\cos f}{\sin f} + \frac{R'^2 G'}{\mu^2 e^2} \frac{\cos f}{\sin f} + \frac{2 G'^3}{\mu^2 e^2 r^2} \frac{\cos f}{\sin f} - \frac{2 G'}{\mu r e} \frac{1}{\sin f} \right] \frac{\partial S_1}{\partial f} \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde  $\left( \frac{\partial S_1}{\partial R'} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial S_1}{\partial r} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial S_1}{\partial G'} \right)$  indican derivadas con respecto a esas variables cuando aparecen en forma explícita.

Aplicando (2.11) y simplificando una vez halladas dichas derivadas se han obtenido las siguientes expresiones para las perturbaciones de corto período:

$$R = R' - \frac{2 \mu J_2 B'_{22}}{3 r^2 G'} \sin 2u \quad (3.2)$$

$$G = G' + \frac{\mu^2 J_2 B'_{22}}{G'^3} \left[ \cos 2u + e \cos (2u - f) + \frac{e}{3} \cos (2u + f) \right] \quad (3.3)$$

$$H = H' \quad (3.4)$$

$$r = r' + \frac{\mu J_2 B'_{22}}{3 G'^2} \cos 2u \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} u = u' - \frac{3 \mu^2 J_2}{8 G'^4} (5 \theta'^2 - 3) \left[ \sin 2u + e \sin (2u - f) + \frac{e}{3} \sin (2u + f) \right] + \\ + \frac{\mu J_2 B'_{22} R'}{3 G'^3} \cos 2u - \frac{4 \mu J_2 B'_{22}}{3 G'^2 r} \sin 2u \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$h = h' + \frac{3 \mu^2 J_2}{4 G'^4} \theta' \left[ \sin 2u + e \sin (2u - f) + \frac{e}{3} \sin (2u + f) \right] \quad (3.7)$$



#### 4. Expresión del nuevo Hamiltoniano

Calculados ya  $F_0^*$  y  $F_1^*$  queda por hallar  $F_2^*$  que se obtendrá tomando la parte que no depende de  $u$  en (2.21), es decir:

$$F_2^* = \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial r} \right)^2 - \frac{1}{2 r^2} \left( \frac{\partial S_1}{\partial u} \right)^2 - \frac{3 \mu J_2 \theta'^2}{G' r^3} \frac{\partial S_1}{\partial u} \sin^2 u + \right. \\ \left. + \frac{3 \mu J_2 B'_{20}}{r^4} \frac{\partial S_1}{\partial R'} - \left( \frac{\mu}{r^3} - \frac{3 G'^2}{2 r^4} \right) \left( \frac{\partial S_1}{\partial R'} \right)^2 \right] \text{ parte independiente de } u \quad (4.1)$$

Sustituyendo los valores de  $\frac{\partial S_1}{\partial r}$ ,  $\frac{\partial S_1}{\partial u}$ ,  $\frac{\partial S_1}{\partial R'}$ , obtenidos en el apartado anterior y he-

chas varias simplificaciones ha resultado finalmente

$$F_2^* = -\frac{\mu^2 J_2^2 B'_{22}}{48 r^4 G'^2} (13 - 61 \theta'^2) - \frac{\mu^3 J_2^2 B'_{22}}{24 r^3 G'^4} (1 + 5 \theta'^2) + \\ + \frac{\mu^4 J_2^2 B'_{22}{}^2}{36 r^2 G'^6} (3 - 4 \theta'^2) \quad (4.2)$$

#### BIBLIOGRAFIA

- ANDOYER, H.: 1915, Bull. Astr. 32, 5.  
 BROUWER, D.: 1959, Astr. Jour. 64, 378.  
 BROUWER, D. y CLEMENCE, G. M.: 1961, *Methods of Celestial Mechanics* (Academic Press Inc., New York).  
 HILL, G. W.: 1913, Astr. Jour. 67, 171.  
 IZSAK, I. G.: 1963, Astr. Jour. 68, 559.  
 KOZAY, Y.: 1959, Astr. Jour. 64, 367.  
 KOZAY, Y.: 1962, Astr. Jour. 67, 446.  
 VON ZEIPPEL, H.: 1916, Ark. Astr. Mat. Fys, 11, núm. 1.



## APLICACION DE LA FLUORESCENCIA EN LA QUIMIOTAXONOMIA

POR

M.<sup>a</sup> DEL PILAR LAGUÍA MINGUILLÓN

Departamento de Biología. Universidad de Zaragoza

### Summary

The author applies the ultraviolet Light (U. V.) to study the distribution of fluorescent substances in impressions of higher plants of the Herbarium (Faculty of Science, University of Zaragoza), and the relationships between fluorescence and chemical plant Taxonomie.

La observación de la fluorescencia con luz ultravioleta, de la impresión en los pliegos de los ejemplares de los herbarios, nos decidió a la revisión de los mismos, con objeto de estudiar algunas posibles relaciones quimiotaconómicas existentes entre ellos, dirección taxonómica que marcan algunos autores como T. SWAIN (1).

Los herbarios revisados pertenecen a la Cátedra de Biología de la Facultad de Ciencias de Zaragoza y son los siguientes:

- Herbarium Aragonense de B. y C. Vicioso, con ejemplares del año 1910.
- Herbario de la Facultad de Ciencias, años 1852 a 1887.
- Herbario "Flora Ibérica", leg. J. Cuatrecasas, años 1885, 1886, 1934.
- Herbario Drs. Frío Tremols, años 1870 a 1887.
- Herbario Fr. Sennen, años 1907 a 1916.
- Herbario Plantes d'Espagne del Hermano Elías, años 1907 a 1910.

Muchos de los ejemplares han dejado su impresión en los pliegos.

Los ejemplares han sido agrupados, de manera subjetiva, según la fluorescencia de su impresión: amarillo oro, amarillo claro, marfil oro; azul celeste, azul claro, azul violeta, verde manzana, sin que por ahora, podamos establecer relaciones entre la fluorescencia y los componentes responsables de la misma.

La impresión, a pesar de ser a veces muy marcada, no siempre es fluorescente (posteriormente señalaremos los casos particulares).

En los cuadros se proyectan en visión conjunta, las observaciones realizadas.

R. Wettstein, da en su Tratado de Botánica Sistemática (2), la "Serie general de los órdenes de las angiospermas, con indicación de sus probables relaciones filogenéticas" que hemos seguido, para referir los resultados obtenidos en nuestra observación, encontrándose en unos casos, sin duda, coincidencia, dándose en otros la misma fluorescencia en órdenes en los que no existían relaciones filogenéticas. A veces, por poseer pocos ejemplares, no podemos deducir conclusión alguna.



FLUORESCENCIA EN LA GAMA DE LOS AMARILLOS

Clase	Subclase	Grado evolutivo	Amarillo oro	Amarillo claro	Marfil oro
DICOTYLEDONES	CHORYPETALAE	Monoclamidae	Ord. 14 Polygonae Ord. 15 Centrospermae	— Ord. 15 Centrospermae Ord. 16 Tricocae	— —
		Dialypetalae	Ord. 18 Polycarpicae Ord. 19 Rhoedales Ord. 20 Parietales Ord. 22 Rosales — Ord. 29 Umbeliflorae	Ord. 18 Polycarpicae Ord. 19 Rhoedales Ord. 20 Parietales Ord. 22 Rosales Ord. 26 Terebinthales —	Ord. 18 Polycarpicae — — Ord. 22 Rosales — —
	SYMPETALAE		— — Ord. 5 Tubiflorae Ord. 6 Contortae Ord. 8 Rubiales Ord. 10 Synandreae	— — Ord. 3 Bicornes Ord. 5 Tubiflorae — — Ord. 10 Synandreae	Ord. 2 Primulales — Ord. 5 Tubiflorae — — Ord. 10 Synandreae
			—	Ord. 1 Helobiae	—
			Ord. 2 Liliiflorae	Ord. 2 Liliiflorae	—
			— —	Ord. 5 Glumiflorae Ord. 7 Gynandreae	Ord. 5 Glumiflorae —
MONOCOTYLEDONES					

FLUORESCENCIA EN LA GAMA DE LOS AZULES

Clase	Subclase	Grado evolutivo	Azul celeste	Azul claro	Azul violeta	Verde manzana
DICOTYLEDONES	CHORYPETALAE	Monoclamidae	—	Ord. 15 Centrospermae	—	—
		Dialypetalae	Ord. 20 Parietales — —	— Ord. 22 Rosales Ord. 29 Umbeliflorae	— — —	— Ord. 22 Rosales —
	SYMPETALAE		Ord. 3 Bicornes — —	— — Ord. 10 Synandreae	— — Ord. 5 Tubiflorae Ord. 10 Synandreae	— — —



## 1. Fluorescencia en la gama de los amarillos

### Fluorescencia amarillo oro

Ha dado fluorescencia amarillo oro, la impresión en los pliegos de ejemplares pertenecientes a los órdenes reseñados en el cuadro (pág. 2).

La fluorescencia amarillo oro de las Monochlamidae, permite pasar a las Dialypetalae, a través del orden 14. Polygonales, que están en la misma línea filogenética señalada por Wettstein, según la cual, hay concordancia, respecto a la fluorescencia, en nuestros resultados, ya que los órdenes 14. Polygonae y 15. Centrospermae, están relacionados entre sí y a su vez con las Dialypetalae, a las que pertenecen los órdenes 18. Polycarpicae, 19. Rhoeadales, 20. Parietales, 22. Rosales y 29. Umbeliflorae (3), dando todas la misma fluorescencia, amarillo oro.

Entre las Sympetalae, han dado fluorescencia amarillo oro las impresiones de los órdenes: 5-Tubiflorae, 6-Contortae, 8-Rubiales y 10-Synandreae, que están relacionadas filogenéticamente entre sí, según Wettstein.

Entre las Monocotyledoneas, se ha observado esta fluorescencia en la impresión de plantas de los órdenes 2-Liliiflorae y 7-Gynandreae.

El nexo filogenético entre Monocotyledoneas y Dicotyledoneas se establece por Polycarpicae de las Dicotyledoneas, en la que la fluorescencia amarillo oro persiste a través del Orden 2-Liliiflorae y el 7-Gynandreae.

### Fluorescencia amarillo claro

Los Ordenes de los ejemplares cuya impresión da fluorescencia amarillo claro, vienen reseñados en el cuadro de la página 2.

Según Wettstein, los Ordenes 15 y 16, permiten pasar de las Monoclamídeas típicas a las Dialypetalas, por tanto, están relacionadas con los órdenes 18, 19, 20 y 26 de las Dialypetalae.

La coincidencia en la fluorescencia en todos estos Ordenes se suma como dato a la relación posible entre ellos.

### Fluorescencia marfil oro

El Orden 18-Polycarpicae, como hemos visto, sirve de nexo entre las Dicotyledones y las Monocotyledones, de las que presenta esta fluorescencia el Orden 5-Glumiflorae.

El Orden 24-Columniferae, sirve de nexo entre el Orden 2-Primulales y el Orden 5-Tubiflorae. Con el primero se relaciona a través del Orden 15-Centrospermae y con el segundo, a través del Orden 25-Gruinales.

El Orden 25-Columniferae, también está relacionado con el Orden 16-Synandreae, a través del Orden 28-Rhamnales y del 16-Tricoccae.

## 2. Fluorescencia en la gama de los azules

Las fluorescencias de la gama de los azules son mucho menos frecuentes y se dan en los Ordenes indicados en el cuadro de la página 2.



### Fluorescencia azul celeste

Los Ordenes 20-Parietales (Choripetalae) y 3-Bicornes (Sympetalae), están relacionados entre sí a través del Orden 18-Polycarpicae. En todas ellas se aprecia concordancia en la fluorescencia, lo que no es extraño, dada la relación entre ellas, según la sistemática de Wettstein.

### Fluorescencia azul claro

El Orden 15—Centrospermae, está relacionado con los órdenes 22 y 29 de Dialypetalae y este último, lo está con el Orden 10-Synandreae (Sympetalae).

La fluorescencia de estos Ordenes no hace excepción a las relaciones establecidas, antes bien, las corrobora.

Por no ser frecuente esta fluorescencia, hay que asignarle un valor indudable.

### Fluorescencia azul violeta

Los ejemplares de los Ordenes: Tubiflorae, *Convulvulus cantábrica* y *Synandreae*, *Artemisia Herba-alba*, *Asso* y *Erigeron acris* L, presentan esta fluorescencia.

Tienen particular interés, para nosotros, sin embargo, los ejemplares de *Artemisia Herba-alba*, *Asso*, por extenderse en nuestra zona de trabajo, y ser la dominante gris de la estepa aragonesa (4).

### Fluorescencia verde manzana

Esta fluorescencia es poco frecuente. Se ha encontrado en un solo ejemplar, *Genista catalaunica*, que queda totalmente aislada, con una posible línea de enlace con la fluorescencia azul claro, de la *Genista sagitalis* L.

### Comparación con la clave dicotómica

Como los ejemplares revisados proceden, preferentemente, de la flora ibérica, también se han comparado los resultados de la fluorescencia, coincidentes, con los rasgos comunes de las claves dicotómicas de la "Flora analítica de España". A. CABALLERO (5) (1940), para observar las relaciones de proximidad, para la identificación de los distintos géneros.

Se ha procedido de la manera siguiente:

Entre las Caryophyllaceae, por ejemplo, es manifiesta la proximidad entre los géneros: *Loeflingia hispánica*, *Spergula arvensis* y *Spergularia media*. La fluorescencia es amarilla, aunque es clara en *Loeflingia hispánica* y *Spergula arvensis*, mientras que en *Spergularia media*, es amarillo oro.

En las Papaveraceae, es manifiesta la proximidad entre *Hypecoum pendulum* L y la *Fumaria major*, con fluorescencia amarillo oro. Los géneros *Hypecoum* y *Fumaria*, ofrecen ejemplares también, con fluorescencia amarillo claro.

En las Gentianaceae, se observa afinidad entre *Erytraea* y *Gentiana*, que dan fluorescencia amarillo oro.

Entre las Cruciferae, muestran afinidad *Cheiranthus*, *Arabis* y *Mathiola*, con fluorescencia que va del amarillo al amarillo claro.

El mismo caso ofrecen los ejemplares de *Bunias orientalis* y *Alysun serpyllipholium*.

Entre las Ranunculáceas, es manifiesta la afinidad entre los géneros *Ceratocephalus*, *Ranunculus* y *Talictum*.

Como en la clave de Caballero, no figura el género *Ceratocephalus*, procedimos a su identificación con la "Flore descriptive et illustrée de la France" de H. COSTE (6), según



la cual, la diferencia entre *Ceratocephalus* y *Ranunculus*, la da el tamaño del pico de los carpelos.

Los ejemplares de *Ceratocephalus incamu* ¿Stv? y *Ranunculus aleae* Wk. *R. flaveolatus* Desf. var. *mollis*, *R. Gramineus* L del herbario de Vicioso dan fluorescencia amarillo oro, aunque también se ha encontrado en el género *Ranunculus*, la fluorescencia amarillo claro (*R. arvensis* L. *R. palustris*, *R. sceletattis* L.), *Talictum*, también da fluorescencia amarillo claro.

En cuanto a los ejemplares cuya impresión presenta fluorescencia azul celeste, azul claro y verde manzana, no puede deducirse ninguna conclusión, por presentarse esta fluorescencia en un sólo ejemplar del herbario.

En la fluorescencia azul violeta, en el Orden 10-Sinandrae, familia 6.<sup>a</sup> Compositae, hay dos plantas: *Artemisia Herba-alba* y *Erigeron acris* L, pero se encuentran muy separadas en la clave dicotómica.

### Ejemplares cuya impresión, muy marcada, no da fluorescencia

Entre las plantas cuya impresión está muy marcada en los pliegos, pero que no da fluorescencia se encuentran:

Pertenecientes al herbario de la Facultad de Ciencias: *Alyssum calycinum* L, año 1885, *Matthiola tristis*, año 1885, *Malcomia patula*, año 1852, *Nasturtium officinalis* R. Br., año 1886, entre las Cruciferae. La Hypericinea, *Linum campanulatum* L, año 1885 y las Ranunculáceas: *Anemone hepática* L, año 1855, y *Clematis mangotica*, año 1907.

Hay que destacar que del género *Alyssum*, se ha encontrado un ejemplar de *Alyssum serpyllipholium* Desf. cuya impresión da fluorescencia amarillo claro. También presenta esta fluorescencia un ejemplar de *Matthiola tristis*, del año 1887.

En el herbario del Fr. Sennen, se ha encontrado la *Fumaria capreolata* L, del año 1907, cuya impresión no da fluorescencia, pero hay otras fumarias, como la *F. major* L, que la da amarillo oro y las *F. Bonanovae* Sennen y *F. spectabilis* (exótica), que dan fluorescencia amarillo claro.

Entre las Papilionáceas, está *Onobrychis saxatilis* L. 1917 y entre las Ranunculáceas, *Clematis recta*, año 1907, cuya impresión no da fluorescencia.

### Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Amarillo oro»

#### CLASE I. — DICOTYLEDONES

##### Subclase I. CHORIPETALAE

#### Orden 14. — Polygonales

##### Familia única. — Polygonaceae

*Polygonum alpinum* L. — Cataluña: Pirénées à Nuria, prairies 2.000 m. (22-VII-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.059. La planta da fluorescencia rojiza.

#### Orden 15. — Centrospermae

##### Familia 2. — Amarantaceae

*Amaranthus deflexus* L, var. *rufescens* Del. — Castilla: Miranda de Ebro (1-X-1908). Herbario Plantes d'Espagne, Hn. Elías, núm. 35.



**Familia 11. — Caryophyllaceae**

CERASTIUM DICHOTOMUM L. Fa. simplex. — Castilla: Calzada, luzernière (3-V-1916). Herbario Fr. Sennen, Leg. Hn. Elías, núm. 2.559. Fluorescencia de la planta rojiza.

SILENE COLORATA Poir. — Castilla: Madrid, dehesa de la Villa, terrains siliceux (IV-1915). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.414.

SPERGULARIA MEDIA Pers. — Barcelona, en los fosos y sitios incultos, 20 m. Abril, 1878. Herbario Drs, Frio Tremols. Guardada en pliego doble, marcada la impresión en pardo.

**Orden 18. — Polycarpicae**

**Familia 19. — Ranunculaceae**

CERATOCEPHALUS INCAMU Stv?. — Calatayud (20-IV-1910). Herbarium aragonense B. et C. Vicioso. Guardada en pliegos de periódico de la época.

ERASTHIS HYEMALIS L. — Winterthur, Suiza, en los campos. Junio 1879. Herbario Dr. Frio Tremols. Guardada en pliego doble, muy marcada la impresión en pardo.

RANUNCULUS ACONITIFOLIUS L. var. crassicaulis DC. — Pirineos orientales: Capcir aux Angles, prairies 1.650 m. (26-VII-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.519.

RANUNCULUS ALEAE Wk. — Calatayud: ad rivulorum et fluvium. Mayo 1909. Herbarium aragonense, B. et C. Vicioso.

RANUNCULUS BAUDOTII Gord. var. fluitans GG. — Cataluña: Castelló de Ampurias. fosses (27-III-1916). Herbario Fr. Sennen, leg. II. Queralt, núm. 2.513.

RANUNCULUS BULBOSUS L. — Benasque (Pirineo central), prados, (14-V-1934). Herbario Flora Iberica, Leg. J. Cuatrecasas.

RANUNCULUS CONFUSUS Godr, esp. R. amporitanus. — Cataluña: S. Climent et Vilar-nadal, rivièrs (IV et V 1908). Herbario Fr. Sennen, núm. 523.

RANUNCULUS DIVERSIFOLIUS Gilib. proles rhipiphyllus Bast. — Cerdagne: Etanq de Laboux 2.200 m. (14-VII-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.515.

RANUNCULUS FLABELLATUS Desf. var. mollis. — Calatayud: Campiel (25-VI-1910). Herbarium aragonense, B. et C. Vicioso.

RANUNCULUS GERANIIFOLIUS Pourr. — Cataluña: Pyrénées à Nuria, vallée de Neufonts, vers 2.500 m. fl. (22-VII; fr. 1-IX-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 1.895.

RANUNCULUS GRAMINEUS L. — Calatayud (24-IV-1910). Herbarium aragonense, B. et C. Vicioso.

RANUNCULUS TRILOBUS Desf. — Cataluña: Cabanas, champs humides 1908. Herbario Fr. Sennen, núm. 526.

RANUNCULUS TRILOBUS Desf. — Cataluña: Barcelona, lieux herbeux, vers le Besós (7-V-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.521.

**Orden 19. — Rhodales**

**Familia 1. — Papaveraceae**

FUMARIA MAJOR Badarro. — Cataluña: Cabanas, talus (19-IV-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 232.

HYPECOUM PENDULUM L. — Calatayud, inter segetes (13-V-1910). Herbarium aragonense, B. et C. Vicioso.

**Familia 4. — Cruciferae**

BUNIAS ORIENTALIS. Herbario de la Facultad de Ciencias. núm. 61.

CHEIRANTHUS MARITIMUS. — Madrid, Chamartin, terrenos pedregosos y sitios estériles, junio (1882). Herbario de la Facultad de Ciencias.

Vista una sola vez en Zaragoza, en escombros, junto al nuevo Matadero, Hipódromo.



**Orden 20. — Parietales**

*Familia 9. — Violaceae*

*VIOLA KITAIBELIANA* R et S. — Cataluña: Cabanas, haies (17-III-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 436.

**Orden 22. — Rosales**

*Familia 17. — Papilionaceae*

*ANTHYLLIS VULNERARIA* L. — var. *rubrifolia*. Montserrat, laderas de los caminos, 700 m. junio (1883). Herbarium Drs. Frio Tremols.

*LATHYRUS ARTICULATUS*. Herbario de la Facultad de Ciencias (1882).

*LATHYRUS TUBEROSUS* L. Herbario de la Facultad de Ciencias (1882).

*OROBUS TUBEROSUS* = *Lathyrus tuberosus* L. Llagostera, 50 m. Abril (1886). Herbarium Drs., Frio Tremols.

**Orden 29. — Umbelliflorae**

*Familia 3 — Umbeliferae*

*ENDRESSIA PYRENAICA* Gay. — France: Cerdagne, vallée d'Eyne, vers 1.950 m. (3-VIII-1915). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.273.

*PEUCEDANUM OSTRUTHIUM* Koch. var. *latifolium* Burnat. — France: Cerdagne et Capcir, torrents vers 1.800 m. (VIII et IX-1915). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.270.

*THAPSIA VILLOSA*, var. *Latifolia* D. Cataluña (2-VI-1910). Herbarium aragonense, Calatayud B. et C. Vicioso.

Subclase II. SYMPETALAE

**Orden 5. — Tubiflorae**

*Familia 6. — Boraginaceae*

*HELIOTROPIMUM EUROPEUM*. Herbario de la Facultad de Ciencias.

*Familia 9. — Scrophulariaceae*

*EUPHRASIA CONILLII* Sennen. — Cerdagne: vallée de Llo, pâturages, à côté du torrent, 1.800 m. (7-VIII-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.769.

*Familia 11. — Orobanchaceae*

*OROBANCHE CRENATA* Forsk (1775) = *O. speciosa* DC. Cataluña: Llers, sur le Faba, vulgaris (9-VI-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 338.

*Familia 18. — Labiatae*

*MENTHA VILLOSA* Huds. var. *similis* (Dés et Dur) Rouy. Cerdagne: Llivíá, bords del eaux, 1.200 m. (16-IX-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.812.



**Orden 6. — Contortae**

*Familia 3. — Gentianaceae*

CHLORA IMPERFOLIATA L. f. Cataluña: Castelldefels, sables maritimes humides (15-VI-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.747.

CHLORA SEROTINA Koch. — Cataluña: Castelldefels, sables et prairies maritimes (15-VI-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.748.

ERYTHRAEA MAJOR Hoff et Link. — Cataluña: Cistella et Lladó, frichers (2-VII-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 314.

ERYTHRAEA MAJOR Hoff et Link. forma reducta. — Cataluña: Llers friches. Julio (1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 315.

GENTIANA BURSETI Lap. — Francia: Le Capcir, forêt de la Matte vers 1.550 m. (26-VII-1915). Herbario Fr., Sennen, núm. 2.309.

**Orden 9. — Rubiales**

*Familia 4. — Valerianaceae*

VALERIANELLA PUMILA DC. — Forma flexuosa. Cataluña: Fortiá, champs (26-V-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 278.

**Orden 10. — Synandreae**

*Familia 6. — Compositae*

CHRYSANTEMUM SEGETUM L. — Cadaqués (Gerona), en los olivares, 50 m. Mayo (1881). Herbarium Drs. Frio Tremols.

**CLASE II. — MONOCOTYLEDONES**

**Orden 2. — Liliiflorae**

*Familia 1. — Liliaceae*

FRITILARIA (vulgo Corona Imperial). Herbario de la Facultad de Ciencias, núm. 769.

SCILLA AUTUMNALIS L. — Ampurdan, pelouses à Fortiá (IX-1915). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.352.

TULIPA OCLIS-SOLII. Herbario de la Facultad de Ciencias, núm. 767.

*Familia 7. — Amarilidaceae*

GALANTHUS NIVALIS L. — Olot, en los prados, 600 m., febrero (1874). Herbarium Drs. Frio Tremols.

**Orden 7. — Gynandreae**

*Familia única. — Orchidaceae*

NIGRITELLA ANGUSTIFOLIA Rich. — Cataluña: Pyrénées à Montgrony, paturages du Puigalt, 2.000 m. (9-VII-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.060.

OPHRIS ATRATA Lindl. — Cataluña: Cabanas, pelouses (28-IV-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 381.

OPHRIS TENTHREDINIFERA W. — Castilla: Obarenes, prairies. Herbario Plantes d'Espagne, Hno. Elías (8-VI-1908).



## Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Amarillo claro»

### CLASE I. — DICOTYLEDONES

#### Subclase I. — CHORIPETALAE

#### Orden 15. — Centrospermae

##### Familia 1. — Chenopodiaceae

*SALICORNIA FRUTICOSA* L. — Bradicans. Sta. Lucía (Francia) junio (1874). Herbarium Drs. Frio Tremols.

*SUAEDA MARITIMA* Lam. — Cadaques, playas de la costa del cabo de Graus., agosto (1873). Herbarium Drs. Frio Tremols.

##### Familia 11. — Caryophyllaceae

*ARENARIA MEDIA* L. — Zaragoza: En las praderas de Ebro viejo., mayo, junio (1886). Herbario de la Facultad de Ciencias.

*ARENARIA RUBRA* L. — Zaragoza, junto a las tapias de la Huerta de Sta. Engracia., junio (1885). Herbario de la Facultad de Ciencias.

*DIANTHUS GAUTERI* Sen sp. nova. — Cataluña: Llers, talus et friches herbouses (25-VII-1967). Herbario Fr. Sennen, núm. 419.

*DIANTHUS SUBCAULIS* Vill var. *ruscinonensis* (Boiss) Sen et Pau. — Cataluña: La Perthus, escarpements (21-V-1908). Herbario Fr. Sennen, núm. 535.

*LOEFLINGIA HISPANICA* L. — Castilla: Miranda de Ebro, champs. (27-V-1912). Herbario Fr. Sennen, leg. Fr. Elías, núm. 1.483.

*SPERGULA ARVENSIS* L. — S. Feliu de Guisols (Gerona). Márgenes de la carretera 50-100 m., abril (1876). Herbarium Drs. Frio Tremols.

#### Orden 16. — Tricocae

##### Familia 1. — Euphorbiaceae

*EUPHORBIA CYPARISIA* L. — Barcelona, en las márgenes de los campos. 20-30 m., junio (1882). Herbarium Drs. Frio Tremols.

#### Orden 18. — Polycarpicae

##### Familia 19. — Ranunculaceae

*DENPHYNIUM CONSOLIDA* L. — Zaragoza, en las viñas., junio (1886). Herbario de la Facultad de Ciencias, núm. 34.

*RANUNCULUS ARVENSIS* L. — var. *tuberculatus* D. Castilla: Buggedo, champs. (29-VI-1908). Plantes d'Espagne, Hn. H. Elías, núm. 112.

*RANUNCULUS PALUSTRIS* var. *parviflorus*. — Zaragoza: acequias y Balsas de Ebro viejo, campo. Herbario de la Facultad de Ciencias

*RANUNCULUS SCELETATTIS* L. — Barcelona, en sitios inundados, 26 m. Octubre (1871). Herbarium Drs. Frio Tremols.

*TALICTRUM FLAVUM* L. — Basipelium Costa. Callsacabra, en los Pirineos, en los prados húmedos, 1.000 m. Junio (1886). Herbarium Drs. Frio Tremols.



## Orden 19. — Rhodales

### Familia 1. — Papaveraceae

FUMARIA BONANOVAE Sennen. — Cataluña: Barcelona, talus prés la Bonanova (16-IV-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.525.

FUMARIA SPECTABILIS (exótica). — Jardín Botánico de Zaragoza. Herbario de la Facultad de Ciencias, núm. 44.

HYPERICUM PROCUMBENS L. — Calatayud (25-IV-1910). Herbarium aragonense B. et C. Vicioso.

MATTHIOLA TRISTIS R. Br. — Zaragoza, Torrero, en terrenos estériles y de cultivo. Abunda mucho en las orillas del Gállego con la Hesperis lacera y Reseda Aragonensis. Mayo (1887). Herbario de la Facultad.

### Familia 4. — Cruciferae

ALYSSUM SERPYLLIPHOLIUM Desf. — En terrenos calizos y arenisca. Cerro Negro. Madrid, Julio (1882). Herbario de la Facultad de Ciencias.

ARABIS ARENOSA L. — Sokolosvo: sur les prairies. Mayo (1872). Herbarium Drs. Frio Tremols, leg. R. Hülsen. Flora der Provinz Posen, Kreis Czarnikau, núm. 224.

ARABIS SAGITTATA DC. — Zaragoza, en terrenos pedregosos del Cabezo Buenavista. Junio con flor y fruto (1887). Herbario de la Facultad de Ciencias.

CALIKE HISPANICA Jord. — Cataluña: Barcelona, plage du Besós (24-V-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 1.903.

CHEIRANTHUS MARITIMUS L. = Malcomia maritima DC. Jardines de la Universidad de Zaragoza. Herbario de la Facultad de Ciencias.

HUTCHINSIA PETROEA R. Br. — Espontánea junto a las tapias de la huerta de Sta. Engracia. Zaragoza. Abril, mayo (1886). Herbario de la Facultad de Ciencias.

THLASPI ARVENSE L. — Ribas (Gerona). Lugares herbosos, incultos, 700 m. Junio (1870). Herbarium Drs. Frio Tremols.

## Orden 20. — Parietales

### Familia 1. — Cistaceae

HELIANTHEMUM GUTTATUM Mill. — Cataluña: Vilarnadal, friches (23-V-1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 236.

### Familia 9. — Violaceae

VIOLA MIRABILIS L. — Bien tipique ex Coste. Cataluña: Pyrénées à Ripoll, bois vers le Remy, 750 m. (11-VIII-1913). Herbario Fr. Sennen, núm. 1.606.

## Orden 22. — Rosales

### Familia 12. — Rosaceae

POTENTILLA REPTANS L. — En los campos y en las acequias de Zaragoza. Abril, Junio (1885). Herbario Cuatrecasas, núm. 23.

### Familia 17. — Papilionaceae

HYPOCREPIS UNISILICUOSA L. — Terrenos selenitosos y sitios estériles en los bordes e inmediaciones de la fuente de la Salud. Zaragoza. Junio, Julio (1887). Herbario de la Facultad de Ciencias.



ONONIS ANTIGUORUM L. — Cadaqués (Gerona), lugares incultos 50-100 m. Julio (1878). Herbarium Drs. Frio Tremols.

TRIFOLIUM MONTANUM L. proles T. Endressi J. Gay. — Pirineos orientales, Capcir vallée de Galba, prairies 1.600 m. Herbario Fr. Sennen, núm. 2.593.

## Orden 26. — Terebinthales

### Familia 6. — Polygalaceae

POLYGALA CALCAREA Schult, id. amara Auct. — Montserrat, bordes de los bosques, 7-800 m. Mayo (1884). Herbarium Drs. Frio Tremols.

## Subclase I. — SYMPETALAE

## Orden 3. — Bicornes

### Familia 3. — Ericaceae

ERICA ARBOREA L. — Vallvidrera, cerca de Barcelona, en los bosques de matorral, 3-400 m. Mayo (1887). Herbarium Drs. Frio Tremols.

## Orden 5. — Tubiflorae

### Familia 1. — Convulvulaceae

CONVULVULUS SOLDANELLA L. — Barcelona, arenales marítimos, 2-4 m. Mayo (1974). Herbarium Drs. Frio Tremols.

### Familia 9. — Scrophulariaceae

VERONICA VERNALIS L. var. polygonoides (Lamk pr. sp.). — Cataluña: Pyrénées à Nuria, alluvions, 2.000 m. (VII et VIII-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.012.

### Familia 18. — Labiatae

NEPETA MURCICA Guirao (ex Coste) N. Nepetella L. var. cinerea Sen et Pau (ex Pau) var. nov. — Benicarló, gravieres du Rio Seco (VI-1909). Herbario Fr. Sennen, núm. 750.

SIDERITIS VALENTINA Sen et Pau hybrid. nov. forma laxiflora (S. tragoriganum + hirsuta) Sen et Pau. — Peñíscola et Benicarló, friches. (VII-1909). Herbario Fr. Sennen, núm. 742.

## Orden 10. — Synandreae

### Familia 1. — Campanulaceae

PHYTEUMA ORBICULATA L. — Collsacabra en los Pirineos orientales bosque, 1.000 m. Julio (1884). Herbarium Drs. Frio Tremols.

### Familia 6. — Compositae

CONYZA DAVEANANA Sen. = C. Naudini x ambigua Sen. Cataluña: Barcelona, barranco de Penitentes, inter parentes. (I-XI-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.170.

LAPPA MINOR L. — Monte de Pola, cerca de Cabañas, en sitios herbosos. Junio (1886). Herbario de la Facultad de Ciencias.

SONCHUS ARVENSIS L. — Winterthur, Suiza, en los Prados, Julio (1883). Herbarium Drs. Frio Tremols.



CLASE II. — MONOCOTYLEDONES

Orden 1. — Helobiae

Familia 1. — Alismataceae

ALISMA PLANTAGO L. — Zaragoza, Balsas de Ebro Viejo. Mayo, Junio (1885). Herbario de la Facultad de Ciencias.

Orden 2. — Liliiflorae

Familia 1. — Liliaceae

ALLIUM AMPELAPRASUM L. — Calatayud (2-VII-1910). Herbarium aragonense B. et C. Vicioso.

ANTHERICUM LILIAGO L. — var. australe Willk. Cataluña: Pyrénées à Montgroy, bord des escarpements, 1.400 m. (11-VII-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.065.

Orden 5. — Glumiflorae

Familia única. — Gramineae

POA COMPRESA L. — Cataluña: Pyrénées à Ripoll, talus de la voie ferrée. (18-VII-1914). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.080.

Orden 7. — Gynandreae

Familia única. — Orchidaceae

ORCHIS PURPUREA Huds. f. O. Eliassen Sen et Pau. — Castilla: Ameyugo, friches. (20-V-1907). Plantes d'Espagne. Hno. Elías, núm. 18.

Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Marfil oro»

CLASE I. — DICOTYLEDONES

Subclase I. — CHORIPETALAE

Orden 18. — Polycarpicae

Familia 19. — Ranunculaceae

RANUNCULUS OPHIOGLOSIFOLIUS Vill forma paludosus. — Cataluña: Vilarnadal, eaux stagnantes herbeuses. Mayo, Junio (1907). Herbario Fr. Sennen, núm. 218.

RANUNCULUS OPHIOGLOSIFOLIUS Vill forme ad R. Revelieri Bor. vergens. — Cataluña: Vilarnadal, pelouses humides (14-V-1908). Herbario Fr. Sennen, núm. 525.

Orden 22. — Rosales

Familia 2. — Saxifragaceae

SAXIFRAGA CUNEATA W. — Castilla: Obarenes, rochers. (20-VI-1908). Herbario Plantes d'Espagne, Fr. Elías, núm. 41.



**Familia 17. — Papilionaceae**

*HYPOCREPIS MULTISILICUOSA*. — Zaragoza, Torrero, cerca del Campo Santo, terrenos pedregosos. Mayo y Junio (1887). Herbario de la Facultad de Ciencias.

**Subclase II. — SYMPETALAE**

**Orden 2. — Primulales**

**Familia 2. — Primulaceae**

*LYSIMACHIA EPHEMERUM* L. — Calatayud in humidis montains Sierra Viscort. (23-VII-1910). Herbarium Aragonense, B. et C. Vicioso.

**Orden 5. — Tubiflorae**

**Familia 9. — Scrophulariaceae**

*EUPHRASIA SENNENII* Chabert. — Cerdagne: Vallée de Carol à Porta, pâturages, 1.520 m. (13-VIII-1916). Herbario Fr. Sennen.

*LINARIA SUPINA* Desf. — Vallvidrera, cerca de Barcelona, en los campos y viñedos, 300 m. Mayo (1887). Herbarium Drs. Frio Tremols.

*ODONTITES BROUSSEI* Sennen. — Cerdagne, gorges de Llo, pâturages abruptes, 1.550 m. (22-VIII-1916). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.761.

**Familia 20. — Globulariaceae**

*GLOBULARIA VULGARIS* L. — Montserrat, en los sitios húmedos, grietas de las rocas, 700 m. Mayo (1883). Herbarium Drs. Frio Tremols.

**Orden 10. — Synandreae**

**Familia 6. — Compositae**

*SENECIO TREMOLSSII* Sen et Pau, sp. nova. — Rapert sub nom *S. Costae* Rouy. Cataluña: Cabanas, pelouses (28-VII-1907). Herbario Fr. Sennen.

**CLASE II. — MONOCOTYLEDONES**

**Orden 5. — Glumiflorae**

**Familia única. — Gramineae**

*POA BULBOSA* L. — Vivipara Rehb. Sotos a orillas del puente del Gállego. Zaragoza. Abril, Mayo (1885). Herbario de la Facultad de Ciencias.



## Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Azul celeste»

### CLASE I. — DICOTYLEDONES

#### Subclase I. — CHORIPERALAE

#### Orden 20. — Parietales

##### Familia 1. — Cistaceae

CISTUS LAURIFOLIUS L. — var. lanceolatus Rouy et Fouc. Castilla y León: Sta. Spina, bois (5-IX-1915). Herbario Fr. Sennen, leg. Hn. Elías, núm. 2.429.

#### Subclase II. — SYMPETALAE

#### Orden 3. — Bicornes

##### Familia 3. — Ericaceae

VACCINIUM ULIGINOSUM L. — Costabona de los Pirineos, bosques y matorrales, 1.200 m. Julio (1879). Herbarium Drs. Frio Tremols.

## Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Azul claro»

### CLASE I. — DICOTYLEDONES

#### Subclase I. — CHORIPETALAE

#### Orden 15. — Centrospermae

##### Familia 1. — Chenopodiaceae

SALSOLA SADA L. — Sta. Lucía (Francia), prados salados. Julio (1874). Herbarium Drs. Frio Tremols.

#### Orden 22. — Rosales

##### Familia 17. — Papilionaceae

GENISTA SAGITATIS L. — Montes de Nuria, márgenes de los caminos, 1.500 m. Julio (1870). Herbarium Drs. Frio Tremols.

#### Orden 29. — Umbelliflorae

##### Familia 3. — Umbeliferae

SCANDIX PECTEN-VENERIS L. — En los sembrados de Zaragoza, mayo (1886). Herbario de Cuatrecasas, núm. 36.

#### Subclase II. — SYMPETALAE

#### Orden 10. — Synandreae

##### Familia 6. — Compositae

LACTUCA SCARIOLA. — Huertas de Zaragoza. Junio (1885). Herbario de la Facultad de Ciencias.



## Ejemplares cuya impresión da fluorescencia «Verde manzana»

### CLASE I. — DICOTYLEDONES

#### Subclase I. — CHORIPETALAE

#### Orden 22. — Rosales

##### Familia 17. — Papilionaceae

GENISTA CATALAUNICA (Webb), Rouy, var. variegata Sennen. — Cataluña: Barcelona, route de Horta près S. Genis (9-II-1913). Herbario Fr. Sennen, núm. 2.585.

### BIBLIOGRAFIA

- 1 T. SWAIN: *Chemical Plant Taxonomy* (1963).
- 2 R. WETTSTEIN: *Tratado de Botánica Sistemática* (1963), p. 998.
- 3 V. H. HEYWOOD: *Taxonomía vegetal* (1968), pág. 63.
- 4 J. BRAUN-BLANQUET y BOLÓS: *Anales de la Estación Experimental de Aula Dei*, vol. 5, núm. 1-4 (1957).
- 5 A. CABALLERO: *Flora Analítica de España* (1940).
- 6 H. COSTE: *Flore descriptive et illustrée de la France* (1906), pág. 17.