

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

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO V

FASCICULO 2.<sup>o</sup>



1950

## INDICE

## DULAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

PÁGINA	
MEMORIA REGLAMENTARIA SOBRE LA LABOR REALIZADA POR LA ACADEMIA DE CIENCIAS EN EL CURSO 1949-50, por José María Iñiguez Almech	5
ALGUNOS ASPECTOS DE LA ENSEÑANZA MEDIA EN RELACIÓN CON LA INVESTIGACIÓN, por D. José Estevan Ciriquián	9
SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS VALORES DE UNA FUNCIÓN ENTERA REPRESENTADA POR UNA SERIE DE DIRICHLET LAGUNAR, por F. Sunyer Balaguer	25
UN TEOREMA ELEMENTAL DE ÁLGEBRA, por Pedro Servera	75
CRISTALIZACIÓN DE TIOSULFATO DE MANGANESO PENTAHIDRATADO Y CARACTÉRÍSTICAS DE SUS DISOLUCIONES, por Rafael Usón Lacal	77

# MEMORIA REGLAMENTARIA

SOBRE LA LABOR REALIZADA POR LA ACADEMIA DE CIENCIAS  
EN EL CURSO 1949-50

por JOSE M.<sup>a</sup> IÑIGUEZ ALMECH, Secretario general

Esta Academia inició las actividades del curso 1949-50 el día 27 de noviembre de 1949, ofreciendo en la mañana de ese día una misa por las almas de los académicos fallecidos, y celebrando por la tarde la sesión solemne reglamentaria. En esta sesión, después de la lectura de la Memoria anual, leyó el discurso inaugural el académico D. Ramón Esteruelas Roldano. El tema del discurso fué: "Origen y mejora genética de las plantas cultivadas". El señor Esteruelas comenzó su disertación haciendo un bosquejo del proceso evolutivo de la agricultura en la historia; hizo ver cómo ya en las excavaciones prehistóricas se recogen restos de plantas, frutos y semillas que, unas cultivadas y otras silvestres, sirvieron de alimento al hombre primitivo. Destacó la importancia que estos descubrimientos tienen, por una parte, para el conocimiento de la vida y costumbres del hombre primitivo, y por otra, nos dan noticia del origen de las primeras plantas cultivadas. Continuando este análisis histórico, describió el extraordinario avance de la técnica agrícola en época reciente, con la cooperación de las ciencias físico-químicas y naturales; avance que supera a cuanto hace un siglo podía preverse, si se atendía a lo logrado hasta entonces desde épocas remotas.

Analizó después, en documentadísimo trabajo, la diversidad natural de las formas del mundo vegetal y las teorías sobre su evolución. Expuso rápidamente los principios de citogenética, que conducen a esclarecer las lentas y sucesivas transformaciones experimentadas por las plantas silvestres hasta llegar a las cultivadas, que forman la base de una agricultura progresiva. Señaló las inmensas posibilidades de las técnicas biológicas actuales, y especialmente las de la citogenética, que permiten la obtención de nuevas formas entre las especies cultivadas o susceptibles de serlo; y expuso las teorías modernas sobre las zonas originarias de las plantas que hoy utiliza la agricultura. Terminó destacando el extraordinario interés de la investigación agronómica, y la necesaria continuidad en la cooperación

de ésta con las restantes ramas de la ciencia, para proseguir con igual o mayor ritmo, si cabe, el maravilloso progreso logrado en la mejora de las plantas cultivadas.

Diversas causas impidieron la celebración de otras sesiones públicas que esta Academia proyectaba celebrar, y que se realizarán algunas de ellas en el curso que ahora empieza; por este motivo, la labor de la Corporación se ha manifestado únicamente en la actividad desarrollada en sus juntas generales y en sus publicaciones, así como en los trabajos realizados individualmente por los propios académicos en las misiones que les han sido confiadas.

Terminado el plazo del concurso de premios que la Academia había anunciado, se sometieron a estudio de los señores académicos los trabajos presentados. Dos clases de trabajos se admitían al concurso: los totalmente inéditos, y los publicados precisamente en nuestra Revista. En el primer grupo se presentaron seis trabajos, de los cuales, previo un escrupuloso estudio realizado por las correspondientes secciones, se seleccionaron dos, presentado el uno con el lema "Cógitto, ergo sum" y titulado "Sobre la distribución de los valores de una función entera representada por una serie de Dirichlet lagunar"; y el otro, firmado con el lema "Nunquam otiosus", que tiene el título "Preparación del aurotiosulfato de bario cristalizado". Ambos trabajos reflejan una meritísima e intensa labor investigadora realizada por sus autores, y por ello la Academia los consideró dignos de ser premiados, acordando conceder un premio de cuatro mil pesetas al primero y otro de tres mil quinientas al segundo. Abiertas las plicas correspondientes resultaron ser sus autores, respectivamente, los señores D. Fernando Sunyer Balaguer, de Barcelona, y D. Julián Ibáñez Jané, de Zaragoza.

Para el concurso entre artículos publicados en la Revista se presentaron cuatro trabajos: dos, escritos por D. Antonio Ara Blesa, con los títulos: "Influencia de la superficie micelar en la catálisis de descomposición del peróxido de hidrógeno por electroplatinsoles" y "El tiosulfato sódico como veneno en la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno", y los otros dos, escritos por los señores D. Godofredo Sánchez Marco y D. Pascual Lahuerta Casaus, en colaboración, sobre "Catalizadores de hidrogenación". Examinados detenidamente estos artículos, la Academia los encontró merecedores de recompensa, por el excelente trabajo de investigación que representan, y acordó distribuir en partes iguales las 2.500 pesetas destinadas a premiar los trabajos de este grupo, adjudicando 1.250 pesetas al señor Ara Blesa, y otras 1.250 a los señores Sánchez Marco y Lahuerta conjuntamente.

Al felicitar la Academia a todos estos señores, desea al mismo tiempo manifestar el sumo agrado con que ve el éxito logrado en este concurso, por la importancia de los trabajos presentados, que demuestra la conveniencia de recompensar en esta forma la labor de los científicos españoles; por este motivo tiene el propósito, cuando sus disponibilidades económicas lo permitan, de organizar concursos análogos.

La Academia hace presente en esta Memoria su profundo sentimiento por la pérdida de su miembro correspondiente, Excmo. Sr. D. Esteban Terradas Illa. Las excepcionales dotes de talento que poseía hicieron que su figura fuera universalmente conocida. Después de haber estudiado en sólo dos años las quince asignaturas que componían el bachillerato español en aquella época, ingresó en la Escuela de Ingenieros Industriales de Barcelona, su ciudad natal, al mismo tiempo que se dedicaba con entusiasmo al estudio de la Literatura y del Arte, en especial la pintura y la música, alcanzando en todas estas materias una cultura vastísima. Este aspecto tan variado de sus actividades fué la característica constante de su vida. Alcanzó los títulos de doctor en Ciencias Exactas y Físicas y el de ingeniero industrial, y más tarde, en las dos convocatorias de junio y septiembre de un mismo curso académico, se examinó de todas las asignaturas que componen la carrera de ingeniero de caminos, obteniendo así de un modo brillantísimo este título. Fué catedrático, por oposición, de Mecánica racional de esta Facultad de Ciencias, pasando inmediatamente, también por oposición, a la de Acústica y Óptica de la Facultad de Ciencias de Barcelona; y después, a la de Física matemática de la Universidad de Madrid. Como no es esta Memoria lugar adecuado para hacer una biografía con la extensión que una figura científica tan destacada merece, no hemos de consignar la innumerable serie de actividades que desarrolló y los cargos que desempeñó. Su muerte, ocurrida el día 9 de mayo del presente año, priva a nuestra patria de una persona cuyo vacío será imposible de cubrir.

Otra pérdida irreparable para nuestra Corporación es la de nuestro Presidente honorario, Excmo. Sr. D. Pedro Ramón y Cajal, fallecido el día 10 del pasado mes de diciembre. Miembro de número de esta Academia, fué uno de sus fundadores, y a ella dedicó su cariño y entusiasmo. Doctor en Medicina, obtuvo por oposición una cátedra en la Facultad de Medicina de Cádiz en 1893, y más tarde, en 1899, la de Obstetricia y Ginecología de Zaragoza. En su larga vida de asiduo trabajo realizó una intensa labor docente y de investigación, con aciertos notables, que demuestran su dominio de la ciencia y su maravillosa intuición, adelantándose a veces a lo que descubrimientos posteriores habían de confirmar. Su fama traspasó

las fronteras de nuestra patria, siendo recompensada su labor por Corporaciones científicas de diversas naciones. La Diputación y el Ayuntamiento de Zaragoza le concedieron recientemente las medallas de oro de la Provincia y de la Ciudad.

Descansen en paz estos dos insignes hombres de ciencia.

Terminamos esta reseña de la vida de la Academia en el pasado curso haciendo resaltar la satisfacción que nos produce el ver cómo son apreciadas y solicitadas nuestras publicaciones por multitud de entidades científicas nacionales y extranjeras, que constantemente piden intercambio con sus revistas, enriqueciendo así considerablemente nuestra biblioteca.

# ALGUNOS ASPECTOS DE LA ENSEÑANZA MEDIA EN RELACION CON LA INVESTIGACION

DISCURSO LEIDO POR EL ACADEMICO D. JOSE ESTEVAN  
CIRIQUIAN, EN LA SOLEMNE SESION INAUGURAL DEL  
CURSO 1950-51, CELEBRADA EL DIA 11 DE FEBRERO DE 1951

"EL APRENDIZAJE ES EL PADRE DE LA INVESTIGACIÓN."

(Pio XII.—*Discurso inaugural del IV Curso de la Academia Pontificia de Ciencias.*)

El artículo 1.<sup>o</sup> del Reglamento por el que se rige el funcionamiento de esta Academia, asigna como primer objeto de ella: "El cultivo, adelantamiento y propagación de las Ciencias y sus aplicaciones".

Atendiendo a ello, se abrió un concurso para premiar trabajos de investigación o de exposición, que versasen sobre asuntos de carácter científico relacionados con las disciplinas que esta Corporación cultiva, o con sus aplicaciones; hoy, la Academia se viste de gala para otorgar los premios que han de estimular a la juventud estudiosa a proseguir sus trabajos en busca de nuevos resultados que vengan a enriquecer el área de los conocimientos humanos, o a presentar nuevas aplicaciones de las ciencias que contribuyan a adelantar la marcha de la Humanidad hacia el progreso.

En la sesión inaugural de esta Academia, día 28 de mayo de 1916, di-  
sertó su primer presidente, D. Zoel García de Galdeano, sobre "La Ciencia, la Universidad y la Academia"; en ella expresó sus aspiraciones a que la Academia de Ciencias de Zaragoza, con la Universidad, colaborase en la misión investigadora con otras Academias y Centros destinados a la cultura superior en el orden científico, y hacia un estudio de los obstáculos que se presentaban a su labor, a la vez que expresaba su confianza en que las dificultades serían vencidas y que la Academia contribuiría "con una firme voluntad a llevarnos desde nuestro persistente quietismo, hacia una era de actividad e iniciativas que redunden en beneficio del progreso nacional."

Hace dos años, en sesión inaugural del curso 1948-1949, el Dr. Bernal, miembro destacado de esta Academia, tomó pie del discurso del Dr. García de Galdeano para hacer un estudio sobre "La enseñanza y la investigación en las ciencias experimentales", en el que hizo una verdadera disección de lo que debe ser la enseñanza universitaria, de las condiciones del profesorado, de la investigación en Física y Química y de las dificultades de distintos órdenes que se ofrecen al desenvolvimiento y desarrollo de la investigación.

Hoy, señores, quiero presentar ante vosotros un complemento a estos trabajos buscando la raíz de esas dificultades, que creo está en la deficiente preparación que llevan los alumnos que han comenzado su educación en

los centros de enseñanza secundaria, y que libremente se han orientado hacia una u otra ciencia, viniendo a nuestras Universidades a completar o rehacer su formación.

Trataré, pues, de mostrar brevemente algunos aspectos de la enseñanza media en relación con la investigación.

Que la relación existe es indudable, ya que de la dirección que se imprime al joven ha de depender toda su futura actuación, pues, como dice el Libro de los Proverbios, "instruye al niño en su camino, que aun de viejo no se apartará de él". No se nos oculta que muchos sabios o investigadores recibieron una educación deficiente y que ellos debieron completar su defectuosa formación, pero esta consideración debe incitarnos más a los que tenemos como misión la guía y orientación de la juventud, a mostrarles el camino recto para que en él empleen sus actividades, desarrollándolas ampliamente, en lugar de tener que comenzar por retroceder en el primer impulso para buscar el sendero que ha de llevarles al despliegue de su personalidad.

Todas las profesiones exigen un aprendizaje, y las llamadas liberales, unos estudios preparatorios que sirven para una primera selección de individuos aptos para desempeñarlas, y que, además, facilitan el acceso a los estudios específicos de cada una de ellas.

Estas preparaciones suelen consistir en la demostración de los conocimientos, aptitudes y facultades que son necesarias para el desempeño de la profesión a que se refieren, y ésto es así, no sólo por la voluntad de los que las organizan, sino a veces al margen de ellos.

Un ejemplo presentaré en el que se ve esto palpablemente. En la antigua preparación para el ingreso en las Academias Militares, y con esto me refiero a la de hace 40 años, las pruebas consistían en unos ejercicios orales de matemáticas elementales ante un tribunal de cinco jueces, profesores de la Academia, que hacían toda clase de preguntas al aspirante a ingreso; muchas de ellas parecían jeroglíficos y había que contestar rápida y acertadamente; eran las llamadas preguntas de pega, en las que se decidía a veces la suerte del examen y hasta el ingreso en la Academia deseada; el gran número de aspirantes, unido a la relativa elementalidad de los programas, obligaba a la dureza del examen selectivo, con la obligada crítica sobre la manera de actuar de los tribunales, principalmente por parte de los eliminados. Sin embargo, profundizando en este hecho se llega a pensar que el mejor exponente para un futuro jefe del Ejército es la serenidad, la repentina y la disposición a la respuesta inmediata y certera a todo acontecimiento inesperado o adverso que se presenta; esto, unido a la inteligencia demostrada, llevaba a la selección de los más aptos, no sólo por sus conocimientos, sino por su capacidad de reacción ante el peligro que surge donde menos se espera. ¿Y qué otra cosa necesita el militar?: Inteligencia, carácter, serenidad, visión clara, apreciación rápida de situaciones que cambian a cada momento; sólo hubiera faltado un ejercicio de dotes de mando para que el sistema fuese perfecto.

Si la Universidad, pues, tiene como objetivo, aparte las profesiones liberales, médicos, abogados, el cultivo y enseñanza de la ciencia y la investi-

gación científica, y su preparación inmediata es el bachillerato universitario, éste ha de preparar en algún modo, aunque sea mínimo y embrionario, para la función investigadora en forma elemental, despertando aficiones en los alumnos, espíritu de iniciativa y gusto para descubrir verdades ocultas dentro del ámbito que se presenta ante él.

Por ello estudiaremos los factores que intervienen en la organización de la enseñanza media y veremos lo que la función investigadora puede pedir de esta edad, y trataremos de conjugar ambos para poder llegar a normas que aconsejen la mejor estructura que ha de darse a los estudios medios, y, confrontando la realidad española con nuestras consecuencias, podremos ver qué modificaciones conviene introducir en nuestros estudios medios para adecuarlos, en lo posible, a la preparación de los futuros creadores e investigadores.

En la organización de los estudios medios influyen muchos factores, entre los cuales seleccionaremos como más notables: el contenido de los planes de estudios; los métodos para su desarrollo y las condiciones del personal que ha de desenvolverlos.

Entre la primera enseñanza, de carácter más bien instrumental, en que se enseña al niño lo que le es más necesario para los menesteres más comunes de la vida, y la superior, en que cada estudiante se orienta en una dirección y en ella recibe los conocimientos que le han de dar una técnica o una especialización en el área de los conocimientos humanos, se inserta la enseñanza media, correspondiente a la edad de 10 u 11 a 17 ó 18 años, edad en la que el joven desenvuelve sus cualidades y, al pasar de niño a hombre, forja su personalidad. ¿Qué alimento ha de darse a su intelecto en estos años?

Es la adolescencia la época de la vida en que se abre la inteligencia, se desarrolla la memoria y todas las facultades se prestan a tomar la forma que han de tener en la vida del hombre.

¿Cómo llenar la mente del joven en esta etapa? ¿Qué tipo de estudios medios adoptar? Las directrices son tres principalmente, que han cristalizado en otros tantos tipos de bachillerato, alrededor de los cuales giran los demás.

El tipo informativo, en que se trata de proporcionar el máximo de conocimientos, los cuales han de ser almacenados y proporcionan al que los posee una cultura de carácter más o menos enciclopédico, sobre la cual ha de basarse en la enseñanza superior la especialidad elegida por el joven, a la vista de tan múltiples y variados conocimientos.

Otro tipo es el que prepara al joven para su futura misión en la vida, o sea aquel en que la especialización se acusa cada vez más marcadamente, a medida que transcurren los años escolares y se convierten en una preparación para una actividad concreta y determinada.

La tercera dirección que hemos indicado, es la puramente formativa de la mente del sujeto. Los conocimientos adquiridos se consideran como algo secundario; la futura misión, también; se estudia para olvidar lo estudiado, si el esfuerzo y el trabajo que se consagra al estudio consiguen desarrollar y fortificar la atención, el raciocinio, la imaginación, el juicio;

es el bachillerato formativo, del que es ejemplo actual el bachillerato clásico existente en todos los países que van a la cabeza de la cultura.

¿Qué dirección seguir? Como las direcciones no son incompatibles, parece lo más conveniente un tipo de bachillerato en el que se fortifique y desarrolle la mente por medio de estudios elegidos de tal modo que nos proporcione una cultura que oriente hacia un fin.

¿Cuál ha de ser éste? Para su determinación hemos de pensar que en las sociedades modernas no puede considerarse el fin del individuo únicamente en sí, sino que hay que considerar el de la sociedad, que tiene su encarnación en el Estado, cuya finalidad no es otra que el bien común.

El Estado, pues, ha de asegurarse de que la juventud está preparada para conservar y hacer progresar los ideales nacionales. No olvidemos que en una sociedad de tipo democrático el Estado ha de velar por la educación de los que han de dirigirla, y en una sociedad de otro tipo ha de tratar de que sus ciudadanos se eduquen para obedecer con satisfacción, poniendo a contribución todos sus valores y actividades en orden al progreso nacional.

En cualquier forma de organización social, las actividades de sus miembros han de ser, por una parte, conservadoras, y por otra, creadoras. Las conservadoras aseguran la continuidad de la sociedad a través del tiempo y se están realizando constantemente en los hogares, en las fábricas, en los centros de estudio, en todas partes. Las creadoras son las que especifican cada momento y están constituidas por las obras de los artistas, de los científicos, de los grandes políticos y legisladores. Y hay una relación tan estrecha entre ambos tipos de actividad, que lo que ayer fué creación, es hoy actividad conservadora, y lo que hoy se crea, mañana legiones de ciudadanos lo continuarán pasando a formar parte del acervo nacional.

Pero, además, hasta en el individuo se da la mezcla de ambos elementos, los creadores y los conservadores; los unos constituyen lo característico de cada persona, y los otros elementos lo común de toda la masa. Por eso, el elemento creador por excelencia es el lenguaje, que nos permite manifestar nuestras ideas, nuestras experiencias, nuestras emociones, y nos enseña que el conocimiento perfecto del idioma nacional es la base de toda la enseñanza, ya que con él podremos crear y conservar, funciones fundamentales del hombre y de la sociedad.

La importancia de estas ideas para nuestro problema es grande. Por una parte, los estudios medios han de ir a la conservación de la vida social y de sus ideales; por otro lado, han de preparar a sus miembros para la creación, y esto en proporción a las aptitudes de cada individuo, para la función creadora en general y para la investigación científica en el estudio que vamos haciendo.

Una ojeada sobre las teorías que hoy están más en boga sobre la transferencia de los conocimientos, nos ayudará al estudio del contenido de la enseñanza media, pues, en resumidas cuentas, lo que aprendemos o lo que hacemos aprender es por la creencia de que ha de servirnos de ayuda en la vida, o sea, que lo asimilado en cierto orden nos ha de ser útil para otros órdenes, y esto es lo que la psicología educativa llama transferencia del saber y de la instrucción.

Hay tres teorías principales: la primera es la tradicional, la que ha presidido todos los programas de los bachilleratos formativos, que es la de las disciplinas formales; en ella se supone que la educación es el adiestramiento de la mente por el estudio de materias difíciles que la hacen apta para el estudio de otras materias, aunque no tengan relación con la que fué primer objeto de estudio, y cuya finalidad es el desarrollo mental; esta teoría se relaciona con la psicología de las facultades mentales, según la cual en la mente hay varias facultades independientes que tienen a su cargo las disciplinas mentales, como son: la atención, la memoria, el raciocinio, la imaginación, y que éstas son susceptibles de educación y desarrollo como lo son los músculos por medio de una gimnasia adecuada; nada importa que cada una de estas facultades sea a su vez compuesta de otras y que en la memoria haya que distinguir muchas otras funciones, como la memoria para almacenar, la memoria para recordar, la memoria visual, la auditiva, etc.; todo esto cabe dentro de la teoría y sólo hace falta ver qué disciplinas cumplen mejor su papel de educadoras de las facultades. La escuela tradicional sostiene que el latín, el griego y las matemáticas son las disciplinas formativas por excelencia y las que deben constituir la base de los programas de enseñanza media.

Contra esto levantó bandera la psicología empírica, que tomando como única fuente de conocimiento la experiencia, negó la teoría de las facultades mentales y, consecuentemente, la de las disciplinas formales y toda la formación clásica.

La psicología asociacionista, representada hoy, por ejemplo, por Thorndike, de la Universidad de Columbia, presentó la *teoría de los elementos idénticos*, en la que, partiendo de que la mente es una realidad puramente actual, constituida por haces asociados de elementos independientes entre sí, pero contiguos y formando parte, a veces, de dos estructuras asociativas distintas, conforme al monadismo asociacionista que parte de Hume, sienta como principio que la transferencia de conocimientos se debe únicamente al hecho de que dos materias tengan elementos superpuestos; así, el latín facilita el estudio de los idiomas por las raíces comunes y reglas gramaticales iguales, sobre todo en los idiomas latinos.

Siguiendo el método experimental, formó Thorndike grupos de alumnos a los que se instruyó en diferentes materias para ver el progreso efectuado en un curso y observar las diferencias entre los grupos, según que hubieran estudiado o no, las materias formativas cuyo valor se ensayaba; los resultados o diferencias entre los grupos experimentales y los de control fueron numéricamente evaluados por medio de *tests* adecuados, acusando una elevación muy baja para los grupos experimentales sobre los de control, que no habían sido instruidos en las materias formales. Las consecuencias a que llegaron fué negar valor a toda disciplina formal y convertir la educación en específica y de especialización. Sin embargo, ni las pruebas de la verdad de esta teoría de fondo materialista, ni los resultados han sido convincentes. Las posteriores experiencias estudiadas por otros psicólogos, como Van-der-Velt, han demostrado todo lo contrario; lo cual prueba que la interpretación de estadísticas y cifras depende en gran parte del punto de vista del intérprete, y que la doctrina de las disciplinas forma-

les sigue en pie, o sea que no sólo existe la transferencia del conocimiento, sino que hay materias más formativas que otras, pero de todas maneras la estimación del valor formativo de aquellas disciplinas que constituyen las humanidades clásicas y que han sido la base de los estudios medios, ha disminuido siendo substituidas en todo o en parte por otras de las que se esperan iguales o mejores resultados.

No obstante, siempre quedará de la teoría de los elementos idénticos la realidad de que el aprendizaje de estudios comunes, en cuanto a la información, constituye *un factor en la transferencia*, pero solamente uno de ellos.

Otra teoría es la de la *experiencia generalizada*, que ha sido defendida por C. H. Judd, el cual ataca lo mismo la teoría de las facultades que la de los elementos idénticos. "Si existe alguien —dice en su "Psicología de la educación media"— que sostenga que las matemáticas, o el latín, o las ciencias, educan las facultades generales de discernimiento, observación o razonamiento, dicha persona está completamente equivocada; y si, por otro lado, alguien sostiene que toda educación es particular y que la mente está compuesta de muchos modos de pensar independientes, esa persona está tan equivocada como la otra"; y añade por su cuenta: "el tipo de enseñanza que los alumnos reciben está determinado por el método de su presentación y por el grado a que se induce la actividad del individuo, más bien que por la materia que se le enseña".

Según esta doctrina, ninguna materia tiene por sí misma valor de preparación, aunque la tienen todas si se enseñan con el propósito de adiestrar al estudiante en la generalización. Aprendiendo métodos y principios de aplicación general se consigue su aplicación a una serie entera de cuestiones y problemas, debiéndose la transferencia de los conocimientos al aprendizaje de estos métodos y reglas.

El valor de esta doctrina es grande, pues obliga a usar de la propia actividad del alumno en la enseñanza y a que no sea un elemento puramente pasivo. En cuanto al profesor, debe tener una visión de conjunto, y habrá de presentar los hechos en forma que puedan generalizarse y aplicarse a diversas cuestiones, no sólo en clase, sino en la vida. Este es el punto de vista en muchas enseñanzas industriales, en las que para adquirir rápidamente la destreza necesaria, se explica al alumno la razón de las cosas lo antes posible; la teoría de los elementos idénticos, en cambio, ha de analizar todos los conocimientos utilizados en todas las situaciones que se puedan presentar, para que nada imprevisto le encuentre desarmado; un principio general podría resolver su situación, aunque nunca hubiese previsto el problema que se le presenta. Podemos concluir que el aprendizaje de métodos y reglas es *un segundo factor en la transferencia*.

Así, aun partiendo de la teoría de disciplinas formales, no parece comúnmente aceptado que las humanidades clásicas constituyan la mejor formación para la juventud universitaria, no obstante conservarse en muchos países, pero con carácter de voluntariedad, o sea, que hay distintos tipos de bachillerato que puede elegir libremente el sujeto para su formación.

No podemos dejar de citar que la enseñanza media no se dirige sólo a la preparación universitaria, sino que ha de extenderse a grandes sectores

de la población escolar: unos, que van a las escuelas técnicas a hacer su preparación para profesiones de carácter técnico, y otra masa mayor que ha de continuar sus estudios primarios en estudios medios postescolares con una finalidad que es la de la preparación general para la vida, ya que el deseo de adelantamiento general de la población y la complejidad de la vida moderna aconsejan la prolongación de la enseñanza algunos años después de la escuela primaria.

Volviendo a la enseñanza media universitaria, habremos de tener en cuenta para su organización los tres elementos principales que ya indicamos antes: el contenido de los programas, los métodos de enseñanza y los profesores; diremos algo acerca de cada uno de ellos.

Los programas medios, en todos sus grados, habrán de tener como fundamento y materia principal la lengua materna, vehículo de las ideas y base de la expresión correcta, con ella la exaltación y conocimiento de lo nacional y su cultura para conocer y apreciar lo que la Humanidad y la cultura universal deben a nuestra Patria; pero la recta formación exige el estudio de lo que esta cultura debe a otros pueblos que han de colaborar con el nuestro en el avance y progreso de la Humanidad.

A estas materias conviene añadir algo de matemáticas, ciencias e idiomas extranjeros.

La enseñanza podría desarrollarse en seis años, de los cuales los cuatro primeros no llevarían especialización ninguna, y en los dos últimos una tendencia en sentido de una preparación específica para ciencias, letras o idiomas; en estos años podrá orientarse a los alumnos hacia la investigación, y esto de varias maneras.

De un lado, hay una labor clasificadora y ordenadora de hechos, datos, objetos, fundamental para todo trabajo en que haya de acopiar elementos diversos y como preliminar para todo trabajo científico; esta labor puede iniciarse y aprender su técnica en la enseñanza media, y, así, el trabajo de biblioteca con el estudio y formación de fichas, traducciones, catalogación, etc., puede abordarse; así como el de colecciones de rocas, animales o plantas, estudiando en el gabinete de Historia Natural el manejo de claves dicotómicas que adiestrarán al alumno en el reconocimiento de especies y diferenciación de otras; las preparaciones microscópicas, manejo de instrumentos, etc., también pueden hacerse en esta etapa, así como trabajos elementales de laboratorio y análisis sencillos que lleven a los alumnos al deseo de conocer lo que no se aprende en los libros y la inquietud por la obtención de resultados, unido al cuidado en el manejo de útiles e instrumentos y a la perseverancia en la repetición de ensayos, si los primeros resultasen fallidos.

Hay otro tipo de preparación, cual es el de la investigación matemática, ya que investigación es para el alumno que resuelve un problema que le proponen, sin que sea óbice el que el profesor conociera ya el resultado, que para él es nuevo, y que ha de descubrir él solo con sus propios medios; aquí, es la inteligencia y la preparación científica lo que ha de influir, y por eso los problemas de aritmética y los de geometría, llamados de feliz idea o de construcciones, son los más formativos en este camino de la inves-

tigación y su mecanismo es idéntico. Hadamard, en una obra reciente, dice que la mayor parte de los descubrimientos matemáticos han sido obtenidos después de un intenso trabajo consciente en que se han combinado ideas que en el cerebro estaban a diferentes profundidades, o sea en distintas capas; y tras de múltiples tentativas infructuosas, de repente, se presenta la combinación con la que nuestro inconsciente, por un trabajo misterioso, premiaba la tenacidad del trabajo consciente, de largos años a veces, aunque otras su trabajo fuera más rápido; así Poincaré y otros matemáticos explican el proceso de la invención.

Pues bien, la forma de resolver muchos problemas matemáticos elementales es la misma que hemos citado para el sujeto que trata de hallar la solución por sus propios medios, sin perjuicio de que esta solución fuese ya conocida por la ciencia. Lo difícil es saber si este aprendizaje, hecho en la adolescencia sobre problemas relativamente simples, ha de ser una preparación adecuada para que en alta matemática se descubran relaciones nuevas y fecundas.

Así, vemos que la enseñanza media en los programas puede incluir asuntos que preparen a la formación del investigador futuro.

Pero no sólo es cuestión de programas lo que influye, sino que de más importancia han de ser los métodos y los profesores.

La cuestión de los métodos de enseñanza quizás sea más importante que la del contenido de los programas, pues según sea la forma en que se orientan las materias, facilitan o no lo que de ellas se espera. Así, si el latín, por ejemplo, es una materia de carácter disciplinario, lo será en tanto en cuanto ejercite todas las potencias y facultades, y no lo será si se pierde en detalles fonéticos, aprendizaje de largas listas de vocablos y excepciones, y se busca como única aspiración el traducir ocho o diez renglones con ayuda de un diccionario. Y si de ciencias tratamos, ¿qué influencia tendrá en la educación del alumno el estudio de las matemáticas hasta el cálculo infinitesimal, si no se han comprendido las leyes formales de las operaciones? ¿Y qué valor tendrá el saber la ecuación de la elipse, si no se es capaz de ver qué combinación es mejor en una inversión de dinero dedicado a compra de valores en la que hay opciones diferentes?

El método hace formativa y da carácter disciplinario a toda materia, y el método puede hacer perder su valor a muchos años de estudio, si la memoria y la rutina son las que, exclusivamente, dirigen la actividad del alumno.

¿Qué método, pues, a emplear? Todas las escuelas psicológicas están de acuerdo en que los métodos a emplear en la enseñanza media han de ser los que ejerciten todas las facultades del sujeto, o sea la atención, la memoria, el raciocinio, la imaginación y el juicio; para ello han de ser activos, o sea que el sujeto trabaje con sus potencias y no se limite a memorizar páginas que luego han de serle exigidas casi al pie de la letra.

Por eso los conocidos métodos analítico y sintético, deductivo e inductivo, tendrán valor para el alumno si se le hace deducir o inducir, y no cuando el autor los usa únicamente para que el alumno los retenga en la memoria.

En la antigüedad, el método socrático se consideraba como muy forma-

tivo, pues por una serie de preguntas se llevaba al alumno a la comprensión de las verdades; él iba respondiendo a preguntas dirigidas y, sin titubeos, llegaba al final a dar la contestación correcta, o la dejaba adivinar, para que el interlocutor la sacara y encontrara como suya.

Modernamente, los métodos genético y heurístico, han sustituido con gran ventaja, en la investigación científica, al viejo método socrático, y se trata de dar este carácter al aprendizaje de disciplina como la matemática, de gran valor formal si se encauza inteligentemente, pero que constituye la desesperación de los alumnos que han de memorizar cuestiones que ni comprenden, ni les interesan, ni les han de ayudar en su vida, y para los cuales constituye un descanso el abandono de estos estudios que no les proporcionaron más que fastidio en vez de contribuir a su desarrollo mental, que, en definitiva, es la causa principal por la cual son incluidos en todos los bachilleratos del mundo.

Otro método para el estudio de las ciencias, incluso matemáticas, que tienen gran valor formativo, es el de laboratorio y el de problemas en que se ejercitan diversas facultades, y sobre los cuales no insistiré por ser sobradamente conocidos por todos los que me escuchan.

Finalmente, otro elemento, y creemos que el principal, es el de los profesores; sin buenos profesores no hay enseñanza, y si hay buenos maestros, con cualquier disciplina, cualquier programa y cualquier método, el alumno progresará, se desarrolla, aprende, juzga y va creciendo en saber, en discernimiento y en juicio; por eso entiendo que la clave de la enseñanza media está en el profesorado.

Y ¿cómo ha de ser ese profesor?

El doctor Bernal lo dijo hace dos años desde esta misma tribuna: "Su característica ha de ser el amor: amor a su materia, amor a los alumnos y amor a la enseñanza".

Pero así como en el profesor universitario parece que debe dominar el amor a la ciencia que enseña, para ser en ella un conocedor de todo lo existente, y poder así orientar en ella a sus alumnos, después el amor a la enseñanza para ser claro y ameno y finalmente el amor a sus alumnos; creo que en el profesor de enseñanza media ha de darse el orden inverso: lo primero ha de ser el amor a sus alumnos, para provocar el amor (no sólo el respeto) de sus alumnos a él, no olvidando nunca la frase de Marañón en la que comenta otra de Goethe: "y los maestros entiendan que en su trato va el conductor único de su ciencia; sólo aprendemos de aquél a quien amamos". Despues el amor a la enseñanza, pero a la enseñanza en general, prescindiendo de las artificiosas divisiones en asignaturas que constituyen los planes de estudio, y así no temerá salirse de su campo de acción y pasar a otro, si cree que con ello ha de hacer pensar al alumno o ha de relacionar dos cuestiones aparentemente inconexas: por ejemplo, al estudiar en álgebra las operaciones con las ecuaciones en que, al multiplicar una ecuación por factores dependientes de las incógnitas, pueden introducirse soluciones extrañas, se viene a la imaginación del profesor la parábola de la cizaña que relata San Mateo en el capítulo XII de su Evangelio. Del mismo modo, la explicación del sistema métrico sugiere la conveniencia de la unificación y rememora la Revolución francesa. Un co-

según la teoría de los elementos idénticos, todo estudio lingüístico o literario.

La teoría de la experiencia generalizada nos muestra la conveniencia de comprender las razones de lo que se estudia, buscando principios generales de aplicación amplia, cosa que corresponde al profesor celoso que ha de ahondar todo lo posible en la materia que explica, para ofrecer a sus alumnos una visión elevada que le permita transferir sus conocimientos y experiencias a otros campos.

Por último, la teoría de las disciplinas formales nos lleva al desarrollo de las facultades mentales, y proclamaremos que toda disciplina es formativa si el método de enseñanza y la actuación del profesor tienden a desarrollar las facultades del alumno, en vez de utilizar el memorismo y la rutina para hacer asimilar al estudiante los conocimientos de un libro escrito con mejor o peor fortuna.

Si nos referimos, por ejemplo, a la matemática, disciplina formativa por excelencia, veremos que lo que puede formar en el sujeto, es el hábito de razonar con justicia y el aplicar lo aprendido a la resolución de cuestiones en las que ha de ponerse a prueba la imaginación del alumno; en este aspecto han de ser de gran importancia problemas en los que se deje algo a la iniciativa y comprensión del alumno, huyendo de los rutinarios del álgebra y de la geometría, que únicamente tendrán un valor instrumental para la resolución de cuestiones en las que el alumno haya de poner a prueba sus facultades de observación, atención, memoria y entendimiento, para lograr resultados correctos, que, al menos para él, sean nuevos.

Podemos sintetizar lo expuesto, diciendo que la educación ha de ser activa lo mismo para el profesor que para el alumno y que esta actividad es la mejor preparación para la investigación y para la vida.

Después de estas consideraciones generales, trataré de aplicarlas a la actual realidad española.

Nuestra enseñanza media universitaria está regida por la Ley de Sáinz Rodríguez, dictada en septiembre de 1938, cuando los Ejércitos nacionales se batían en la batalla del Ebro abriéndonos el camino de Cataluña, y con él, el triunfo de nuestra Cruzada; fué un momento eufórico en el que se trató de evitar todos los defectos de legislaciones anteriores y en el que se abrieron unos horizontes ilimitados con un bachillerato de siete cursos de carácter enciclopédico, que era simultáneamente clásico y realista, orientado hacia toda clase de estudios y formativo; a la vez, preparaba para toda clase de investigaciones, lo cual se ve sin más que leer las indicaciones pedagógicas que acompañan a los cuestionarios; sancionaba el principio de libertad de enseñanza, la separación de la función docente de la examinadora, el método cíclico, y culmina el afán de novedad en el examen de estado, que ha de seleccionar a los más aptos en esta gama de conocimientos que va de la gramática histórica al cálculo infinitesimal y de la ontología a la moderna físico-química, pasando por el griego, la Historia del Imperio Español y la apologética.

Vemos que la característica de este bachillerato ha sido el optimismo de sus organizadores, que creyeron que, reuniendo todo lo que les pareció

bueno y confiando en que los elementos interesados, profesores y alumnos reaccionarían en el sentido por ellos deseado, iban a poner en marcha un bachillerato síntesis de todos los existentes, que elevaría a alturas insospechadas el nivel cultural de la España que se forjaba en aquellos instantes.

Lo único con que no contaron fué con la limitación de la capacidad de los alumnos, ni con que los profesores habían de centrar su interés en el fin, o sea en el examen de estado y no en la marcha de los siete años, tal como preveía el legislador; y así, tal bachillerato ha resultado recargadísimo, rígido y con un final que no ha respondido a las esperanzas que se pusieron en él.

No creo necesario decir ni una palabra sobre lo abrumador y recargado de materias que es nuestro bachillerato actual, ya que es cosa de todos conocida; ni su rigidez, pues a pesar de proclamar la ley varias veces, que sanciona la libertad de enseñanza, es tal el número de disposiciones complementarias que regulan hasta los menores detalles de su aplicación, que no queda libertad ninguna ni al profesor ni al alumno; pero lo peor es la prueba final, que es de tal naturaleza que invierte todo el proceso formativo, ya que en vez de formar a los alumnos en siete años y después comprobar su madurez en una o varias pruebas, lo que se hace es estudiar para salvar el examen final y a él se subordina toda la enseñanza: se trata de almacenar en el cerebro del alumno los conocimientos que puede necesitar, no para la vida, ni para la investigación, ni para su desarrollo mental, sino para el examen de estado, y para ello se publican manuales de contestaciones, se colecciónan problemas y se prepara al alumno para el dicho examen, en el que se valora solamente lo que puede retenerse en la memoria de Ciencias y de Letras, y todo lo demás queda en la sombra, por lo que, como el tiempo es poco y la materia mucha, hay que abandonar todo lo que forma y desarrolla la mente y dedicar a la juventud, a toda la juventud española que ha de dirigir a la Nación el día de mañana, a memorizar materias inconexas tratando de salvar una prueba única, que ha de abrirles o cerrarles todos los caminos hacia la enseñanza superior.

Pero es que además de no ser formativo este final de estudios, es deformativo en alto grado, pues depende mucho del azar o suerte del momento y, además, dada su influencia en el porvenir del alumno, hace que todos los interesados en la superación de la prueba busquen, intriguen, recomiendan con interés a quien va a sufrirla, tratando de influir en el ánimo de los juzgadores para que extremen su benevolencia con los pobres chicos a quienes recomiendan; yo sé positivamente el caso que hacen los dignísimos profesores universitarios de estas presiones más o menos intensas, y que la justicia, dentro de las características del examen, es la que preside sus fallos; pero ni los padres, ni los preparadores, ni los alumnos lo creen así, y no hay nada más deformador para un espíritu de diecisiete años que, tras de estudiar de memoria una gran cantidad de cosas que no le interesan, llegar a la consecuencia de que el triunfo en la vida depende, en gran parte, de la influencia o del azar.

¿Qué queda a estos alumnos después de aprobar? Pues les queda el trabajo de desintoxicación; más o menos rápidamente van olvidando lo que prepararon para la prueba final y, al cabo de pocos meses, ya no hay madurez, ni conocimientos, ni espíritu inquieto, ni interés por conocer, ni deseo de resolver problemas, ni de plantearse cuestiones; y en estas condiciones, ¿cómo van a valer para aprendices de investigadores?

Han de rehacer su formación y prescindir de los siete años perdidos en un bachillerato que, nacido en un momento en que a casi nadie se consultó, se conserva en un equilibrio inestable que se viene prolongando demasiados años en perjuicio de la juventud y de la cultura patria.

Remedios: Creemos que la solución está en ir francamente a la libertad de enseñanza, pero libertad vigilada e intervenida por el Estado, que es en definitiva el gestor del bien común. Para ello haga cada centro sus planes, monte sus laboratorios, organice sus enseñanzas orientadas hacia un fin educativo con una base cultural y una tendencia a la labor personal del alumno, a la acción, a la escuela activa, y vea el Estado si lo que ofrece tal centro merece la consideración de estudios medios, y en tal caso, apruébese su estatuto y comiéncese a trabajar: esta es la intervención estatal *a priori*.

A lo largo del curso, vigile el Estado si las enseñanzas se desenvuelven con arreglo a lo estatuido y si los alumnos van adquiriendo la madurez necesaria: esta es la intervención *a simultáneo*.

Y al fin de los estudios, vuelva a intervenir el Estado para que, con los elementos que considere adecuados, compruebe la capacitación y madurez de los alumnos y otorgue la consideración de bachilleres a los que, tras la continuidad de los estudios, salvaron las pruebas finales. Esta es la intervención *a posteriori*.

Pero estas pruebas finales no habrán de ser otro examen de estado en el que se recaería en iguales defectos que los apuntados, si no que habrán de subordinarse a los conocimientos de los alumnos, que serán diferentes de unos centros a otros, si diferentes son los programas que presentaron; en ellas se valorará todo lo que no cabe en un examen oportunista, pues la vigilancia durante los años de estudio permitirá formar un concepto cabal de cada alumno. Esta intervención final completa el ciclo de intervención estatal, que no hace otra cosa que vigilar el desarrollo de la enseñanza media para que no degenera y vaya elevando cada vez más el nivel de los alumnos.

La enseñanza podía durar seis años hasta las pruebas finales y organizar un séptimo curso preparatorio para el ingreso en las Facultades Universitarias, con arreglo a las normas que ellas dictasen, diferente para cada Facultad y aun para cada Sección, pruebas en las que se valorase el trabajo de aprendizaje de la investigación en alguno de los sentidos que he indicado antes.

Para desarrollar este programa tan audaz precisa la colaboración y entusiasmo del profesorado, y su capacitación, no sólo en las materias que específicamente han de explicar, sino en la psicología escolar y en la pedagogía, que ha de mostrarles los caminos más adecuados para llegar

a la inteligencia y al corazón de sus alumnos. Hoy en España no se hace casi nada en este sentido; creemos que la Facultad de Pedagogía, con el Consejo de Investigaciones Científicas en su Instituto de San José de Calasanz, debía acometer la tarea de la organización de cursos generales y especiales por disciplinas para los aspirantes al profesorado medio, así como, según ya se ha realizado en algunas materias, recoger en cursos veraniegos a los docentes de todas clases para tratar cuestiones de Pedagogía y Metodología escolar de la adolescencia.

Y nada más; he querido llevar a vuestro ánimo el interés tan grande que tiene la enseñanza media para el encauzamiento del joven universitario y del futuro investigador, pero no hemos de pensar que con la modificación de tal examen o la supresión de aquel cuestionario ha de resolverse el problema; es defecto latino, y especialmente español, el creer que con decretos o disposiciones ministeriales y buenos manuales se arreglan todos los problemas pedagógicos, y no es así; ha de ser la sociedad, los padres de familia, la Universidad, las Academias Científicas, los centros de enseñanza, los que tomen su parte y se interesen por la solución de los problemas de enseñanza media; del esfuerzo de todos y del deseo de superación es de quien ha de esperarse la mejora de nuestros métodos, para poder llegar a contar con una verdadera pléyade de jóvenes perfectamente formados, que lleven a nuestra Patria al puesto de honor que merece en la cultura y en la investigación universal.

# SOBRE LA DISTRIBUCION DE LOS VALORES DE UNA FUNCION ENTERA REPRESENTADA POR UNA SERIE DE DIRICHLET LAGUNAR

por F. SUNYER BALAGUER

## INTRODUCCION

En dos notas anteriores [13] <sup>(1)</sup> el autor de este trabajo enunció unos resultados que, en forma imprecisa, pueden enunciarse como sigue: Si en la serie de Taylor que representa la función  $F(z)$  entera y de orden entero, la densidad máxima (o la densidad superior) de los términos con coeficientes no nulos, es inferior a una cantidad que depende únicamente del orden, la distribución de los ceros de  $F(z) - f(z)$  no puede ser excepcional, respecto al orden precisado de  $F(z)$ , por ninguna función meromorfa  $f(z)$  de orden inferior.

En la presente Memoria demostraremos unos resultados semejantes para las series de Dirichlet. Los teoremas que obtendremos, cuando las series de Dirichlet tienen sus exponentes enteros, o sea cuando pueden convertirse en series de Taylor, dan unos resultados que no están contenidos en los teoremas de las Notas mencionadas al principio, pero que tampoco los contienen; pues, si bien sus afirmaciones son más precisas, requieren hipótesis más restrictivas.

En la sección I daremos una serie de resultados auxiliares que en la sección II nos permitirán obtener cuatro teoremas (de los seis que forman el objeto de esta Memoria) para las funciones de orden (de Ritt) finito.

De igual modo, en la sección III obtendremos los resultados necesarios a la demostración de los dos teoremas restantes, que daremos en la sección IV, y que se refieren a funciones de orden (de Ritt) infinito.

Los teoremas de la clase que inició el célebre teorema de Hadamard, que afirma que una serie de Taylor suficientemente lagunar no puede prolongarse analíticamente más allá de su círculo de convergencia, han demostrado que las lagunas imponen la desaparición de los casos que pueden llamarse excepcionales en la situación de los puntos singulares de las series de Taylor.

En una Memoria recientemente publicada [15] el autor de este trabajo demuestra que las lagunas en las series de Taylor provocan asimismo la

(1) Los números entre paréntesis angulares remiten a la bibliografía del final de la memoria.

desaparición de los casos excepcionales que pueden presentarse en otros campos de la teoría de las funciones representadas por series de Taylor.

Teniendo en cuenta, pues, todo esto, junto con los teoremas de las Notas citadas al principio, puede enunciarse el siguiente principio general (sin pretensión de que se cumpla en la totalidad de los casos): Las lagunas en las series de Taylor producen la desaparición de las posibles excepciones.

Como para las series de Dirichlet han sido obtenidos ya, por diversos autores, un conjunto de resultados semejantes a los relacionados con el teorema de Hadamard citado anteriormente, la presente Memoria puede considerarse como un eslabón para extender a las series de Dirichlet el principio general que acabamos de enunciar para las series de Taylor.

Explicado ya sucintamente el contenido de esta Memoria, me interesa indicar el significado de unas notaciones que emplearemos continuamente y que conviene precisar debidamente. Cuando en una fórmula comparezca la expresión  $\varepsilon(\sigma)$ , ésta representará siempre una cantidad positiva que tiende a cero cuando la variable (aquí representada por  $\sigma$ ) tiende a  $-\infty$ , pero hay que tener en cuenta que, en fórmulas distintas e incluso en una misma fórmula, la notación  $\varepsilon(\sigma)$  puede representar cantidades distintas con la sola propiedad común:

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \varepsilon(\sigma) = 0$$

Es evidente, pues, que  $\varepsilon(\sigma)$  tiene un significado casi igual que  $\sigma(1)$ , pero hemos creído necesario utilizar la  $\varepsilon(\sigma)$  para poner de manifiesto la variable y el límite a que tiende la misma.

Del mismo modo, la expresión  $\delta(r)$  representará siempre cantidades positivas (que pueden, asimismo, ser distintas en una misma fórmula) que tienden a cero cuando  $r$  crece continuamente y tiende a 1.

Además, siguiendo la costumbre establecida en las series de Dirichlet, la variable compleja vendrá representada por  $s$ , su parte real por  $\sigma$  y su parte imaginaria por  $t$ ; únicamente cuando sea necesaria la introducción de otra variable compleja, utilizaremos la  $\varepsilon$ . Me interesa señalar que cuando la variable  $s$  venga afectada por subíndices, la parte real y la parte imaginaria vendrán afectadas por los mismos signos, y si bien, en general, esta variación será señalada explícitamente, en los casos en que ésta no venga señalada deberá entenderse que la parte real y la imaginaria tienen el mismo subíndice u otros signos que la variable; concretamente escribiremos siempre

$$s_0 = \sigma_0 + i t_0, \quad s_n = \sigma_n + i t_n, \quad s' = \sigma' + i t', \quad s'' = \sigma'' + i t''$$

Finalmente, tal vez resultará útil indicar que varias de nuestras demostraciones se apoyan en los resultados de R. Nevanlinna, para cuya demostración puede consultarse la obra del mismo autor [9] (especialmente los tres primeros capítulos), o bien la obra [10, cap. VI]. Asimismo, para los resultados clásicos sobre las series de Dirichlet puede consultarse Bernstein [2, cap. 1] o Hardy y Riesz [4].

1, 1. — En esta primera sección daremos, según hemos indicado en la introducción, algunas definiciones y resultados, la mayor parte más o menos conocidos, que nos servirán para, en la sección siguiente, demostrar los cuatro primeros teoremas de los seis que son el objeto del presente trabajo.

En primer lugar, siguiendo la costumbre establecida, la sucesión  $\lambda_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) tendrá, en la totalidad de este trabajo, las siguientes propiedades:

$$0 \leq \lambda_n < \lambda_{n+1}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty.$$

Siguiendo a Polya [11], y representando por  $N(\lambda)$  el número de los  $\lambda_n$  que son inferiores a  $\lambda$ , definiremos la densidad máxima  $D$  de la sucesión  $\lambda_n$  por la expresión

$$D = \lim_{x=1} \overline{\lim}_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{N(\lambda) - N(\lambda x)}{\lambda - \lambda x},$$

y la densidad superior por

$$D_0 = \overline{\lim}_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{N(\lambda)}{\lambda},$$

de donde resulta  $D \geq D_0$ .

1, 2. — Sea  $f(s)$  una función entera que tenga la siguiente propiedad

$\overline{\lim}_{-\infty < t < +\infty} |f(\sigma + it)| = M(\sigma, f) < \infty$

cualquiera que sea el valor real de  $\sigma$ . En particular, toda función representada por una serie de Dirichlet absolutamente convergente en la totalidad del plano, tendrá esta propiedad.

Para esta clase de funciones, Ritt <sup>(2)</sup> define el orden (que por este motivo se llama comúnmente orden (R)) de la siguiente forma: la función  $f(s)$  es de orden (R) igual a  $\rho$ , si

$$\overline{\lim}_{\sigma = -\infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{-\sigma} = \rho \quad (\log_2 X = \log \log X)$$

(2) RITT (J. F.) — On certain points in the theory of Dirichlet series (Am. Jour. Math. Vol. 50, pág. 73-86, 1928). Esta Memoria no me ha sido posible consultarla, y solamente conozco de ella lo que indica Mandelbrojt [6]; por este motivo no figura en la lista bibliográfica.

De modo semejante, representando por  $S$  la faja horizontal <sup>(3)</sup>

$$\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2$$

y poniendo

$$M(\sigma, S, f) = \overline{\underset{\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2}{\text{extremo}}} |f(\sigma + it)|,$$

el orden (R) de  $f(s)$  en la faja  $S$  vendrá definido por

$$\rho = \overline{\lim}_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log \log^+ M(\sigma, S, f)}{-\sigma} \quad (4).$$

Del mismo modo que en la teoría de las funciones enteras representadas por series de Taylor, se precisa la noción de orden, respecto el módulo de la variable, mediante la introducción, iniciada por Lindelöf y completada por Valiron, de los órdenes precisados; nosotros, asimismo, introduciremos los órdenes (R) precisados. Para ello impondremos las siguientes condiciones: la función  $\rho(\sigma)$  será llamada un orden (R) precisado si

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \rho(\sigma) = \rho, \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \rho'(\sigma)\sigma = 0;$$

y entonces, la función  $f(s)$  será de tipo  $A$  del orden (R) precisado  $\rho(\sigma)$  si

$$\overline{\lim}_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log M(\sigma, f)}{V(\sigma)} = A \quad (V(\sigma) = e^{-\rho(\sigma)\sigma})$$

e igualmente, la función  $f(s)$  será en  $S$  de tipo  $A$  del orden (R) precisado  $\rho(\sigma)$  si

$$\overline{\lim}_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log M(\sigma, S, f)}{V(\sigma)} = A$$

Como, en el transcurso del presente trabajo, sólo nos ocuparemos de órdenes (R), en lo sucesivo suprimiremos la (R) y los llamaremos simplemente orden y orden precisado.

1, 3. — LÉMA 1, 31. — Sea  $f(s)$  una función holomorfa y sin ceros en la parte  $\sigma \leq 0$  de la faja  $S(\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2)$ ; si en  $S$  la  $f(s)$  es de orden  $\rho > \pi/(\alpha_2 - \alpha_1)$  y de tipo  $A$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$ , en toda faja  $S'$ , interior a  $S$ , o sea definida por

$$\alpha'_1 \leq t \leq \alpha'_2, \quad \alpha_1 < \alpha'_1 < \alpha'_2 < \alpha_2,$$

la función  $1/f(s)$  será como máximo de tipo  $KA$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$ ; donde  $K$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$  y  $S'$ .

(3) Como, en la totalidad del presente trabajo, únicamente intervendrán fajas horizontales, en adelante suprimiremos la palabra horizontal.

(4)  $\log^+ X$  es igual a  $\log X$  si  $X \geq 1$ , mientras que  $\log^+ X = 0$  si  $X \leq 1$ .

DEMOSTRACIÓN. — Mediante una transformación lineal de la variable podremos suponer que la faja  $S$  se reduce a la  $|t| \leq \pi/2$  y que, por lo tanto,  $\rho > 1$ . Además, sin pérdida de generalidad podremos tomar por faja  $S'$  la  $|t| \leq \beta < \pi/2$  y tendremos que demostrar que  $K$  depende únicamente de  $\rho$  y  $\beta$ .

Efectuemos la transformación

$$(1, 31) \quad s = \log \frac{1-z}{3+z},$$

tomando la rama del logaritmo que se anula en  $z = -1$ , y pongamos

$$F(z) = f(s).$$

Empleando la notación de Nevanlinna, definiremos  $m(r, F)$  por

$$m(r, F) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log^+ |F(re^{i\alpha})| d\alpha;$$

por lo tanto, según las hipótesis admitidas, tendremos

$$m(r, F) < A \frac{1 + \delta(r)}{\pi} \left[ X V \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) + \int_x^\pi V \left( \log \frac{ra}{2\pi} \right) d\alpha \right],$$

donde

$$X = \frac{2\pi}{r} \frac{1-r}{3+r};$$

y por las propiedades de  $V(\sigma)$  puede demostrarse que

$$\int_x^\pi V \left( \log \frac{ra}{2\pi} \right) d\alpha \leq (1 + \delta(r)) \frac{1}{\rho - 1} X V \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right),$$

de todo lo cual se deduce

$$(1, 32) \quad m(r, F) \leq A (1 + \delta(r)) \frac{2\rho}{\rho - 1} \frac{1-r}{3+r} V \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right)$$

Ahora bien, según la fórmula de Jensen y un resultado ya clásico de Nevanlinna [9, págs. 11 y 24] podemos escribir, puesto que  $F(z)$  es holomorfa y sin ceros en  $|z| < 1$ ,

$$m \left( r, \frac{1}{F} \right) \leq m(r, F) + O(1) \leq (1 + \delta(r)) m(r, F)$$

y

$$\log \left| \frac{1}{F(z)} \right| < \frac{R+r}{R-r} m \left( R, \frac{1}{F} \right) \quad (r < R < 1, \quad r = |z|).$$

Por consiguiente, si ponemos  $R = (1 + r)/2$  resultará de (1, 32)

$$\log \left| \frac{1}{F(z)} \right| < A(1 + \delta(r)) \frac{1 + 3r}{1 - r} \frac{2\rho}{\rho - 1} \frac{1 - r}{7 + r} V \left( \log \frac{1 - r}{7 + r} \right) = \\ = A(1 + \delta(r)) \frac{\rho}{\rho - 1} 2^\rho V \left( \log \frac{1 - r}{3 + r} \right);$$

y efectuando la transformación inversa de (1, 31) obtendremos, para  $1/f(s)$  en la faja  $S'$ , la siguiente acotación

$$\log \left| \frac{1}{f(s)} \right| < A(1 + \varepsilon(\sigma)) \frac{\rho}{\rho - 1} \left( \frac{2}{\cos \beta} \right)^\rho V(\sigma)$$

y, por tanto, resulta finalmente

$$K = \frac{\rho}{\rho - 1} \left( \frac{2}{\cos \beta} \right)^\rho$$

Es posible dar otras demostraciones de este mismo resultado, pero hemos elegido la anterior, en primer lugar, por su simplicidad, y en segundo lugar, por sernos útil, en parte, en la demostración del lema del número siguiente.

El lema que acabamos de demostrar puede enunciarse asimismo en otra forma que, en algunas aplicaciones, resulta más cómoda; por dicho motivo la damos a continuación.

LEMÁ 1, 32. — Si la función  $f(s)$  en la faja  $S'(\alpha_1' \leq t \leq \alpha_2')$  es holomorfa, de orden  $\rho$  y de tipo igual o superior a  $A$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$ , y si en la parte  $\sigma \leq 0$  de una faja  $S(\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2)$ , tal que

$$\alpha_1 < \alpha_1' < \alpha_2' < \alpha_2; \quad \alpha_2 - \alpha_1 > \pi/\rho,$$

$f(s)$  es holomorfa y sin ceros, entonces  $1/f(s)$  será de tipo igual o superior a  $A/K$  en  $S$ .

1, 4. — También puede enunciarse el siguiente resultado:

LEMÁ 1, 4. — Sea  $f(s)$  una función holomorfa de orden  $\rho$  y de tipo  $A$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$  en la faja  $S(\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2)$ , tal que  $\alpha_2 - \alpha_1 > \pi/\rho$ , en toda faja  $S'$ , interior a  $S$ , tendremos

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S')}{{V(\sigma)}} \leq K_1 A,$$

donde  $n(x, S')$  representa el número de ceros de la función  $f(s)$  interiores a la parte  $0 \leq \sigma \leq x$  de la faja  $S'$  y donde  $K_1$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$  y  $S'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Al establecer la fórmula (1, 32) no hemos utilizado la hipótesis que  $f(s)$  no tiene ceros en una parte de  $S$ ; por tanto, la (1, 32) continúa siendo válida en el caso actual; en consecuencia, utilizando nuevamente las notaciones de Nevanlinna, tendremos [9, pág. 6]

$$N\left(r, \frac{1}{F}\right) \leq (1 + \delta(r)) m(r, F),$$

$$n\left(r, \frac{1}{F}\right) \leq \frac{R}{R-r} \left[ N\left(R, \frac{1}{F}\right) + \delta(r) \right]$$

y, por tanto,

$$n\left(r, \frac{1}{F}\right) \leq A(1 + \delta(r)) \frac{\rho}{\rho-1} 2^{\rho-1} V\left(\log \frac{1-r}{3+r}\right).$$

Efectuando ahora la transformación inversa de la (1, 31), se sigue fácilmente que

$$n(\sigma, S') \leq A(1 + \varepsilon(\sigma)) \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho-1} \left( \frac{2}{\cos \beta} \right)^\rho V(\sigma)$$

y, finalmente, que  $K_1 = K/2$ .

En realidad, hemos supuesto en la demostración (igual que en 1, 3) que  $S$  se reduce a  $|t| \leq \pi/2$ , que  $S'$  se reduce a  $|t| \leq \beta$  y, por lo tanto, que  $\rho > 1$ ; pero una vez demostrado el lema en este caso particular, con una simple transformación de la variable se pasa al caso general. La misma demostración vale asimismo para los ceros de  $f(s) - a$ .

1, 5. — Antes de enunciar otro lema que nos interesa, debemos dar una definición.

DEFINICIÓN. — Sea  $s_n = \sigma_n + it_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) una sucesión de puntos tales que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty, \quad |t_n| \leq \beta/2;$$

llamaremos producto canónico formado con los  $s_n$  a la función

$$\psi(s) = \varphi(e^{-\pi s/\beta})$$

donde  $\varphi(z)$  es el producto canónico de Weierstrass que tiene por ceros los puntos  $z_n = e^{-\pi s_n/\beta}$ .

Una vez indicada esta definición puede ya enunciarse el resultado siguiente:

LEMA 1, 5. — Sea  $f(s)$  una función holomorfa en la faja  $S(\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2)$  y que tiene las propiedades siguientes:

1.º  $f(s)$  es de orden  $\rho > \pi/(\alpha_2 - \alpha_1)$  y de tipo  $\leq 1$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$  en  $S$ .

2.º En la faja  $S'$ , interior a  $S$ , la función  $f(s)$  es de tipo  $\geq A$  del mismo orden precisado; entonces existe una cantidad  $B_0$  que depende de  $S$ ,  $\rho$  y  $A$ , tal que, si

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S)}{V(\sigma)} = B < B_0$$

tendremos, en cualquier faja  $S'' (\alpha_1'' \leq t \leq \alpha_2'')$ , interior a  $S$ , que contiene  $S'$  y que además  $\alpha_2'' - \alpha_1'' > \pi/\rho$ ,

$$(1, 51) \quad 0 < A_1 \leq \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log M(\sigma, S'', \psi/f)}{V(\sigma)} \leq A_2,$$

donde  $\psi(s)$  es el producto canónico formado con los ceros de  $f(s)$  pertenecientes a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ , y donde  $A_1$  y  $A_2$  dependen únicamente de  $S$ ,  $S'$ ,  $S''$ ,  $\rho$  y  $A$ .

DEMOSTRACIÓN. — Variando ligeramente  $\alpha_1$  ó  $\alpha_2$  podremos lograr que  $\rho(\alpha_2 - \alpha_1)/\pi$  no sea un número entero; mediante una transformación lineal tomaremos por  $S$  la  $|t| \leq \pi/2$ . Entonces, representando por  $\varphi(z)$  el producto canónico de Weierstrass formado con los  $z_n = e^{-s_n}$ , donde  $s_n$  son los ceros de  $f(s)$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ , puesto que  $\rho$  no es entero, si  $q$  es el entero que verifica  $q < \rho < q + 1$ , aplicando una fórmula clásica (véase por ej. [9, cap. III, pág. 42, fórmula (12)]), tendremos

$$\log |\varphi(re^{i\alpha})| \leq C^* r^q \left( \int_0^r \frac{n(-\log X, S)}{X^{q+1}} dX + r \int_r^\infty \frac{n(-\log X, S)}{X^{q+2}} dX \right)$$

donde  $C^*$  es una constante que depende únicamente de  $q$ . Por lo tanto, según la definición de  $\psi(s)$  y la desigualdad

$$n(\sigma, S) \leq (1 + \varepsilon(\sigma)) BV(\sigma),$$

de las propiedades de los órdenes precisados resultará

$$\log M(\sigma, S, \psi) \leq (1 + \varepsilon(\sigma)) CBV(\sigma),$$

donde  $C$  es una constante que depende únicamente de  $\rho$ , y, en consecuencia,

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log M(\sigma, S', f/\psi)}{V(\sigma)} \geq A - CB.$$

Si aplicamos el lema 1, 3 en su forma 1,32 a las fajas  $S''$  y  $S'$ , veremos que el valor

$$A_1 = \frac{A - CB}{K(S'', S', \rho)} > \frac{(2)}{(2)} \log$$

cumple la primera y segunda desigualdad (1, 51). Pero esta aplicación del lema 1, 32 requiere que

$$A - CB > 0$$

o sea

$$B < \frac{A}{C} = B_0$$

por lo tanto, la cantidad  $B_0$  depende únicamente de  $A$  y  $\rho$ , tal como afirma el lema 1, 5.

Por otra parte, aplicando un lema de Bernstein [1, lema II] veremos que en los puntos de  $S$  que verifican  $2\theta_1 + x \geq \sigma \geq \theta_1 + x$  tendremos

$$\log |\psi(s)| \geq -c(\eta, \theta_1)(1 + \varepsilon(x)) CBV(x)$$

excepto en un conjunto de pequeños círculos la suma de cuyos diámetros es inferior a  $\eta$ . Por tanto, en el exterior de estos círculos será satisfecha la desigualdad

$$(1, 52) \quad \log \left| \frac{f(s)}{\psi(s)} \right| < (1 + \varepsilon(\sigma))(1 + c(\eta, \theta_1) CB e^{\rho \theta_1}) V(\sigma).$$

Ahora bien, sea  $S_0(|t| \leq \beta_0)$  una faja que contenga  $S''$  y que sea inferior a  $S$ ; si tomamos  $\eta < \frac{\pi}{2} - \beta_0$ , cualquiera que sea  $x_0$ , podremos hallar cuatro cantidades  $x_1, x_2, \gamma_1$  y  $\gamma_2$  tales que

$$x_0 - \eta < x_1 < x_0 < x_2 < x_0 + \eta,$$

$$\frac{\pi}{2} < \gamma_1 < -\beta_0 < \beta_0 < \gamma_2 < \frac{\pi}{2}$$

y que la frontera del dominio definido por

$$(1, 53) \quad x_1 < \sigma < x_2, \quad \gamma_1 < t < \gamma_2$$

sea exterior a los pequeños círculos citados anteriormente. Como  $f(s)/\psi(s)$  es holomorfa en la totalidad de  $S$  y, por lo tanto, en particular en el dominio (1, 53), su módulo toma su máximo valor en la frontera del mismo;

aplicando, pues, la fórmula (1, 52) resulta finalmente que, en la totalidad de la faja  $S_0$ , se cumple

$$\log \left| \frac{f(s)}{\psi(s)} \right| < (1 + \varepsilon(\sigma)) e^{\rho\eta} (1 + c(\eta, \theta_1) C B e^{2\rho\theta_1}) V(\sigma),$$

o dicho de otro modo  $f(s)/\psi(s)$  es de tipo igual o inferior a

$$e^{\rho\eta} (1 + c(\eta, \theta_1) C B e^{2\rho\theta_1})$$

del orden precisado  $\rho(\sigma)$ .

Aplicando de nuevo el lema del número 1, 3, pero en su forma 1, 31 y aplicado a las fajas  $S_0$  y  $S''$ , veremos que la cantidad

$$A_2 = K(S_0, S'', \rho) e^{\rho\eta} (1 + c(\eta, \theta_1) C B e^{2\rho\theta_1})$$

cumplirá la tercera desigualdad de (1, 51).

1, 6.—A continuación daremos el enunciado de un teorema de Milloux (que aquí llamaremos lema 1, 6) en la forma precisa que resulta de los razonamientos expuestos por R. Nevanlinna [10, págs. 96-100].

LEMÁ 1, 6.—Si una función  $f(z)$  holomorfa en el círculo  $|z| < R$ , verifica, en este mismo círculo, la desigualdad

$$\log |f(z)| \leq M$$

y si, además en una curva continua que partiendo del origen llega hasta la circunferencia  $|z| = R$ , la función viene acotada por

$$\log |f(z)| \leq m \quad (m < M),$$

tendremos, en todo el círculo  $|z| \leq r < R$ ,

$$\log |f(z)| \leq M - (M - m) \frac{2}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{sen} \frac{R - r}{R + r}$$

1, 7.—El lema que daremos seguidamente es una consecuencia inmediata del teorema de Milloux enunciado en el número anterior.

LEMÁ 1, 7.—Sea  $f(s)$  una función holomorfa sin ceros y de tipo 1 del orden precisado  $\rho(\sigma)$  en la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ ; si en la  $S'$ , interior a la  $S$ , la función  $1/f(s)$  es de tipo igual o superior a  $A$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$ , existe una sucesión de puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$  interiores a  $S'$ , tales que  $\lim \sigma_n = -\infty$  y que en el círculo

$$|s - s_n| \leq \theta$$

sea satisfecha la

$$\log |f(s)| \leq -A(1 + \varepsilon(\sigma_n))(1 - \eta) V(\sigma_n),$$

donde  $\Theta$  depende únicamente de  $S$ ,  $S'$ ,  $A$  y  $\eta$ .

DÉMOSTRACIÓN — Por las hipótesis admitidas existe evidentemente una sucesión de puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$ , interiores a  $S'$ , que verifican

$$\log |f(s_n)| < -\left(1 - \frac{\eta}{2}\right) AV(s_n).$$

Sea  $r_n$  la distancia de  $s_n$  a la frontera de  $S$ , y escribamos

extremo  $r_n = R > 0$ .

Evidentemente en el círculo  $|s - s_n| \leq R$  la función vendrá acotada por

$$\log |f(s)| < (1 + \varepsilon(\sigma_n)) V(\sigma_n - R)$$

y en una curva que va desde  $s_n$  a la circunferencia  $|s - s_n| = R$  será satisfecha la desigualdad

$$\log |f(s)| < -\left(1 - \frac{\eta}{2}\right)AV(\sigma_n).$$

Aplicando, pues, el lema 1,6, teniendo en cuenta que  $R$  es superior a la distancia entre las fronteras de  $S$  y  $S'$ , resulta finalmente la afirmación del lema 1,7, donde  $\theta$  viene definida por el extremo superior de las cantidades  $X$  que verifican

$$-A(1-\eta) > e^{\rho R} - \left[ e^{\rho R} + \left(1 - \frac{\eta}{2}\right) A \right] \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{R-X}{R+X}$$

2, 1. — Pólya [11] para las series de Taylor que representan funciones de orden infinito utilizando la densidad máxima, y Mandelbrojt (véase por ej. [6]) más generalmente para las series de Dirichlet que representan funciones de orden positivo y utilizando la densidad superior, establecen resultados que, mediante condiciones lagunares, permiten afirmar la existencia en fajas de anchura determinada, de líneas de Julia, o líneas  $J$ . Por ejemplo Mandelbrojt obtiene el siguiente resultado:

TEOREMA. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en la totalidad del plano, tal que la sucesión de los exponentes tenga una densidad superior  $D_0 < \infty$  y verifique

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0,$$

si  $F(s)$  es de orden  $\rho$ , en toda faja  $S$  de anchura  $> 2\pi \max\left(\frac{1}{2\rho}, D_0\right)$  existirá una linea  $J^\circ$  (la cual es, por lo tanto, una linea  $\bar{J}$ ).

En particular este teorema de Mandelbrojt permite afirmar que, si la serie es suficientemente lagunar, la función por ella representada toma una infinidad de veces todo valor finito, excepto uno a lo sumo, en toda faja de anchura superior a  $\pi/\rho$ . En esta sección nosotros demostraremos varios resultados que pondrán en evidencia que, si la serie es suficientemente lagunar, desaparece incluso la posibilidad del valor excepcional.

Para indicar el grado en que la serie es lagunar, nos serviremos en primer lugar de la densidad máxima  $D$ , y luego de la densidad superior  $D_0$ . Evidentemente, a causa de  $D \geq D_0$ , basta demostrar el resultado utilizando la densidad superior, ya que, una vez demostrado que una desigualdad de la forma  $D_0 < \Delta$  implica ciertos resultados, con mayor motivo los implicará asimismo la desigualdad  $D < \Delta$ . Pero, como razonando directamente sobre  $D$  a menudo se obtienen valores mayores para  $\Delta$  de los que se obtienen razonando directamente sobre  $D_0$ , nosotros demostraremos separadamente los teoremas lo mismo utilizando  $D$  que  $D_0$ ; empezando por los de  $D$  puesto que los cálculos son algo más simples.

Antes de terminar este número me interesa señalar que cuando  $D_0 < \infty$  es indistinto afirmar la convergencia que la absoluta convergencia (véase por ej. [2, pág. 4] ó [4, pág. 9]); como en todo este trabajo supondremos

que se cumple la condición  $D_0 < \infty$ , con la sola condición de convergencia quedará ya afirmada la absoluta convergencia de las series y, por tanto, podremos definir ya los órdenes (R).

2, 2. — Representando por  $n(x, S, \varphi)$  el número de ceros de  $\varphi(s)$  contenidos en  $0 \leq \sigma \leq x$  de  $S$  puédese enunciar el resultado siguiente:

TEOREMA 2, 2. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en todo el plano, que representa una función entera de orden  $\varphi$  y de tipo 1 del orden precisado  $\varphi(\sigma)$ . Dada una faja  $S$  de anchura  $> \pi/\varphi$ , es suficiente que la sucesión  $\lambda_n$ , de densidad máxima  $D$ , verifique

$$D < \Delta_1 \quad \text{y} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0,$$

donde  $\Delta_1$  depende únicamente de  $\varphi$  y  $S$ , para que, cualesquiera que sean  $f_0(s) (\neq 0)$  y  $f_1(s)$  enteras y de tipo finito de un orden precisado  $\varphi_1(\sigma)$  tal que

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{V_1(\sigma)}{\log M(\sigma, F)} = 0 \quad (V_1(\sigma) = e^{-\varphi_1(\sigma)\sigma}) \quad (5)$$

sea satisfecha

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} > B_1 \quad (V(\sigma) = e^{-\varphi(\sigma)\sigma})$$

donde  $B_1$  depende únicamente de  $\varphi$  y  $S$ .

2, 3. — Antes de pasar a la demostración propiamente dicha de este teorema, debemos demostrar un lema que es la generalización a las series de Dirichlet de un resultado que Pólya [11, cap. III, teorema IV] demuestra para las series de Taylor; realmente el resultado que nosotros demostraremos es algo más preciso que el de Pólya, incluso aplicado a las series de Taylor, y puede enunciarse como sigue:

LEMMA 2, 3. — *Sea*

$$(5) \quad \text{Si} \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log_2 M(\sigma, F)}{-\sigma} = 0$$

debe entenderse que  $f_0(s)$  y  $f_1(s)$  están condicionadas por

$$f_0(s) = \text{constante} \neq 0 \quad f_1(s) = \text{constante}$$

una serie de Dirichlet convergente en la totalidad del plano, cuya sucesión  $\lambda_n$ , de densidad máxima  $D$ , verifica

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0;$$

dado un valor fijo cualquiera  $\alpha_0$  es posible hallar para todo valor de  $\sigma$ , ~~entre~~ punto  $s_0 = \sigma_0 + i t_0$  tal que

$$|\alpha_0 - t_0| < \pi D + \eta(\sigma) \quad |\sigma - \sigma_0| < \eta(\sigma),$$

$$\log |F(s_0)| > (1 - \eta(\sigma)) \log M(\sigma, F),$$

donde  $\eta(\sigma)$  puede depender del valor de  $\alpha_0$  pero satisface siempre a la condición  $\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \eta(\sigma) = 0$ .

DEMOSTRACIÓN.—Evidentemente, mediante una traslación, podemos suponer, para mayor simplicidad, que  $\alpha_0 = 0$ . Representemos por  $\bar{F}(s)$  a la función

$$\bar{F}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{a}_n e^{-\lambda_n s}$$

donde  $\bar{a}_n$  representa la cantidad simétrica de  $a_n$  en relación al eje real, y sea

$$(2, 31) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_1(s) = F(s) + \bar{F}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(1)} e^{-\lambda_n s}, \\ F_2(s) = i(F(s) - \bar{F}(s)) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(2)} e^{-\lambda_n s}, \end{array} \right.$$

de lo cual resulta que los coeficientes  $a_n^{(1)}$  y  $a_n^{(2)}$  son reales

Procediendo de un modo semejante al de Pólya es posible hallar dos funciones  $\varphi_1(z)$  y  $\varphi_2(z)$  tales que

$$(2, 32) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log |\varphi_1(\lambda_n)|}{\lambda_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log |\varphi_2(\lambda_n)|}{\lambda_n} = 0$$

y que, por todo valor de  $n$ ,

$$(2, 33) \quad a_n^{(1)} \varphi_1(\lambda_n) \geq 0, \quad a_n^{(2)} \varphi_2(\lambda_n) \geq 0.$$

Además es posible por un procedimiento muy parecido al de Pólya (véase por ej. [2, cap. III]) definir dos funciones  $\Phi_1(s)$  y  $\Phi_2(s)$ , holomorfas en todo punto del plano, excepto en los puntos del segmento definido por

$$\sigma = 0, \quad |t| \leq \pi D,$$

las cuales verifiquen

$$(2, 34) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_k(\lambda_n) a_n^{(k)} e^{-\lambda_n s} = \frac{1}{2\pi i} \int F_k(s - z) \Phi_k(z) dz = g_k(s),$$

(k = 1, 2)

las integrales siendo calculadas a lo largo de la frontera del dominio

$$(2, 35) \quad |\Re(z)| \leq \varepsilon, \quad |\Im(z)| \leq \pi D + \varepsilon,$$

donde  $\varepsilon$  es una cantidad positiva cualquiera y donde  $\Re(z)$  y  $\Im(z)$  representan, respectivamente, la parte real y la imaginaria de  $z$ .

Por (2, 34) resulta que en el dominio (2, 35) existe un punto  $z_0$  tal que

$$(2, 36) \quad \log |F_k(\sigma - z_0)| \geq (1 - \varepsilon(\sigma)) \log |g_k(\sigma)| \quad (k = 1, 2)$$

Por otra parte, de (2, 32), (2, 33) y (2, 34), puede deducirse fácilmente

$$(2, 37) \quad \log |g_k(\sigma + \varepsilon(\sigma))| \geq (1 - \varepsilon(\sigma)) \log M(\sigma, F_k) \quad (k = 1, 2)$$

y finalmente, de (2, 32),

$$(2, 38) \quad \log M(\sigma, F) \leq \max [\log M(\sigma, F_1), \log M(\sigma, F_2)]$$

y también

$$(2, 39) \quad \log |F_k(\sigma - z_0)| \leq (1 + \varepsilon(\sigma)) \max [\log |F(\sigma - z_0)|, \log |\bar{F}(\sigma - z_0)|] \quad (k = 1, 2)$$

Ahora bien, de (2, 36), (2, 37), (2, 38) y (2, 39), juntamente con la igualdad evidente

$$|F(s)| = |\bar{F}(\bar{s})|,$$

resulta

$$(1 - \varepsilon(\sigma)) \log M(\sigma, F) \leq \max [\log |F(\sigma + \varepsilon(\sigma) - z_0)|, \log |F(\sigma + \varepsilon(\sigma) - \bar{z}_0)|]$$

la arbitrariedad de  $\varepsilon$  en (2, 35) demuestra finalmente lo que nos interesa.

2. 4. — Pasemos seguidamente a la demostración propiamente dicha del teorema 2. 2. Evidentemente, mediante una transformación lineal de la variable, podemos suponer, como en casos anteriores, que la faja  $S$  es la definida por la  $|t| \leq \pi/2$  y, por lo tanto, las hipótesis imponen que sea satisfecha la desigualdad  $\rho > 1$ .

Aplicando a  $f_0(s)$  el lema 1, 4 y razonando como en el número 1, 5, resulta que

$$(2, 41) \quad \log |\psi_0(s)| < \varepsilon(\sigma) \log M(\sigma, F),$$

$$\log \left| \frac{f_0(s)}{\psi_0(s)} \right| > -\varepsilon(\sigma) \log M(\sigma, F),$$

donde  $\psi_0(s)$  es el producto canónico definido en el número 1, 5 y formado

con los ceros de  $f_0(s)$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de la faja  $S_0 (|t| \leq E)$ . El lema de Bernstein citado en el número 1,5 nos permite demostrar que, excepto en un conjunto de pequeños círculos la suma de cuyos diámetros puede ser tan pequeña como se quiera, podemos escribir

$$(2, 42) \quad \log |\psi_0(s)| > -\varepsilon(\sigma) \log M(\sigma, F).$$

De (2, 41) y (2, 42) se deduce que, dada una sucesión  $s_n = \sigma_n + i t_n$  con las propiedades

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty, \quad |t_n| \leq E - q$$

y tal que

$$\log |F(s_n)| > l \log M(\sigma_n, F) \quad (l > 0)$$

cualquiera que sea la cantidad fija  $r < q$ , el máximo  $M_n$  de

$$|f_0(s) F(s) - f_1(s)|$$

en el círculo

$$|s - s_n| \leq r$$

verificará

$$(2, 43) \quad \log M_n > (1 - \varepsilon(\sigma_n)) l \log M(\sigma_n, F).$$

En consecuencia, tomando  $E > D$ , del lema 2,3, resultará que, cualquiera que sea  $\sigma$ , existe siempre un punto  $s_0 = \sigma_0 + i t_0$  que verifica

$$|\sigma - \sigma_0| \leq \varepsilon(\sigma), \quad |\sigma_0 - t_0| \leq \pi D + \varepsilon(\sigma),$$

$$(2, 44) \quad \log |f_0(s_0) F(s_0) - f_1(s_0)| > (1 - \varepsilon(\sigma)) \log M(\sigma, F).$$

Si  $D < 1/2$ , de (2,44), se deduce fácilmente, mediante el lema 1,5, que existe un número que depende únicamente de  $\rho$  y que representaremos por  $B_0$ , tal que, si

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} = B < B_0,$$

en cualquier faja  $S'$  definida por

$$|t| \leq \beta > \pi \max \left[ D, \frac{1}{2\rho} \right],$$

resultará

$$(2, 45) \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log M(\sigma, S', \psi/(f_0 F - f_1))}{V(\sigma)} > A$$

donde  $\psi(s)$  representa el producto canónico formado por los ceros de  $f_0(s) F(s) - f_1(s)$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ , y donde  $A$  depende únicamente de  $B$ ,  $S'$  y  $\rho$  y además tiene la propiedad siguiente

$$\text{extremo } A > 0; \quad \frac{0 \leq B \leq B_0/2}{}$$

en consecuencia, podemos suponer que  $A$  es independiente de  $B$  si  $B \leq B_0/2$ . De (2,45) se sigue inmediatamente que podremos hallar en la faja  $S'$  una sucesión de puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$  que verifican

$$\log \left| \frac{f_0(s_n) F(s_n) - f_1(s_n)}{\psi(s_n)} \right| < -AV(\sigma_n),$$

y aplicando el lema 1,7 resultará la existencia de una cantidad positiva  $\theta$ , dependiente únicamente de  $A$ , de modo que, en el círculo

$$(2, 46) \quad |s - s_n| \leq \theta,$$

se verifica

$$\log \left| \frac{f_0(s) F(s) - f_1(s)}{\psi(s)} \right| < -\frac{A}{2} V(\sigma_n).$$

Ahora bien, según hemos indicado en el núm. 1,5,

$$\log |\psi(s)| < CBV(\sigma),$$

por lo tanto, si  $B < \frac{A}{2C} e^{-\rho\theta}$  en el círculo (2,46) resultará

$$(2, 47) \quad \log |f_0(s) F(s) - f_1(s)| < 0;$$

por otra parte,  $\theta$  es función de  $D$ , por el intermedio de  $A$ , pero si  $D \leq \frac{1}{2\rho}$ ,

según es fácil comprobar, resulta que  $\theta = \text{constante} = \theta_1 > 0$ ; por tanto, si  $D$  es inferior a una cierta cantidad positiva  $H$ , que depende únicamente de  $\rho$ , tendremos  $D < \theta/\pi$ , y de (2,44) se seguirá que (2,47) no puede cumplirse en la totalidad del círculo (2,46). Por consiguiente, poniendo

$$\Delta_1 = \min \left[ \frac{1}{2}, H \right], \quad B_1 = \min \left[ \frac{B_0}{2}, \frac{A}{2C} e^{-\rho\theta_1} \right]$$

este absurdo demuestra el teorema.

2,5. — Seguidamente demostraremos un resultado semejante al teorema 2,2, pero utilizando la densidad superior para expresar la condición lagunar. La demostración de este resultado es ligeramente más complicada que la del 2,2, pero, a primera vista, parecerá más simple, debido a que en

lugar de demostrar un lema semejante al lema 2, 3, nos serviremos de un resultado de Mandelbrojt, para cuya demostración remitiremos al trabajo del citado profesor [7, teorema a], y además nos serviremos de razonamientos expuestos en el número anterior.

El resultado en cuestión es como sigue:

TEOREMA 2, 5. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en todo el plano y que representa una función entera de orden  $\rho$  y de tipo 1 del orden precisado  $\rho(\sigma)$ . Dada una faja  $S$  de anchura  $> \pi/\rho$ , es suficiente que la sucesión  $\lambda_n$ , de densidad superior  $D_0$ , verifique

$$D_0 < \Delta_2 \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0,$$

donde  $\Delta_2$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $h$  y  $S$ , para que, cualesquiera que sean  $f_0(s) (\neq 0)$  y  $f_1(s)$  enteras y de tipo finito de un orden presisado  $\rho_1(\sigma)$  tal que

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{V_1(\sigma)}{\log M(\sigma, F)} = 0 \quad (V_1(\sigma) = e^{-\rho_1(\sigma)\sigma}) \quad (6)$$

sea satisfecha

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} > B_2 \quad (V(\sigma) = e^{-\rho(\sigma)\sigma}),$$

donde  $B_2$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$  y  $h$ .

DEMOSTRACIÓN. — Igual que en el n.º 2, 4 supondremos que  $S$  es la  $|t| \leq \pi/2$  y que  $\rho > 1$ .

Según el resultado citado de Mandelbrojt [7, teorema a] cualquiera que sea  $s_0$  existirá un punto  $s'$ , interior al círculo

$$(2, 51) \quad |s - s_0| \leq \pi D_0 + \varepsilon,$$

donde  $\varepsilon$  es una cantidad positiva arbitrariamente pequeña pero fija, en el cual

$$(2, 52) \quad \log |F(s')| > \log |a_n| - \lambda_n s_0 - \log (\lambda_n \Lambda_n^*) - \log C_\varepsilon \quad (7)$$

donde  $C_\varepsilon$  es una constante que depende de  $\varepsilon$ , y esta desigualdad se cumplirá para todo valor de  $n$ .

(6) Debe repetirse lo dicho en (5).

(7) Si  $\lambda_1 = 0$  la definición de las  $\Lambda_n^*$  dada por Mandelbrojt debe variarse ligeramente.

Por otra parte, según el propio Mandelbrojt [7, pág. 355] para valores de  $n$  suficientemente grandes se verificará

$$(2, 53) \quad \frac{-\log(\lambda_n \Lambda_n^*) - \log C_n}{\lambda_n} > -D_0(7 - 3 \log(hD_0)) - \varepsilon$$

Evidentemente, si  $\sigma$  es menor que una cierta cantidad negativa, el valor de  $n$  que rinde máxima

$$\log |a_n| - \lambda_n \sigma$$

será de los que verifican (2, 53). En consecuencia, escribiendo

$$\log \mu(\sigma) = \max_{1 \leq n \leq \infty} (\log |a_n| - \lambda_n \sigma),$$

de (2, 52) deduciremos que, si  $\sigma_0$  es suficientemente próxima a  $-\infty$ , en el círculo (2, 51) existirá un punto  $s'$  que cumplirá la desigualdad

$$\log |F(s')| > \log \mu(\sigma_0 - d),$$

donde

$$d = D_0(7 - 3 \log(hD_0)) + \varepsilon.$$

Ahora bien, según Sugimura [12, teorema 5], puesto que  $D_0$  es finita,

$$\log \mu(\sigma) = (1 - \varepsilon(\sigma)) \log M(\sigma, F),$$

por lo tanto, en el punto  $s'$ , tendremos

$$(2, 54) \quad \log |F(s')| > (1 - \varepsilon(\sigma_0)) \log M(\sigma_0 - d, F).$$

Como el razonamiento que nos ha permitido escribir (2, 43) puede repetirse sin cambio alguno y teniendo en cuenta que  $r$  es arbitrariamente pequeña, de (2, 54) deduciremos que, si  $\sigma_0$  es suficientemente próxima a  $-\infty$ , en el círculo

$$|s - s_0| \leq \pi D_0 + 2\varepsilon$$

existirá al menos un punto  $s_1$  en el cual

$$(2, 55) \quad \log |f_0(s_1) F(s_1) - f_1(s_1)| > (1 - \varepsilon(\sigma_0)) \log M(\sigma_0 - d, F).$$

Igual que en el núm. 2, 4 de esta igualdad puede deducirse que, si

$$D_0 < \frac{1}{2} \quad \text{y si} \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} = B < B_2$$

existe una sucesión de puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$  interiores a  $S$ , que tienden a  $-\infty$ , y una cantidad  $\theta$ , que depende solamente de  $\rho$  y  $h$ , tales que, en los círculos

$$|s - s_n| \leq \theta, \quad (2.55)$$

resulta satisfecha

$$(2.56) \quad \log |f_0(s) F(s) - f_1(s)| < 0,$$

por lo tanto, si

$$D_0 < \min \left[ \frac{1}{2}, H \right]$$

las (2.55) y (2.56) son incompatibles; y como es fácil ver que  $B_2$  puede tomarse de modo que dependa únicamente de  $\rho$  y  $h$ , esta incompatibilidad demuestra finalmente el teorema.

2.6. — Si una función  $f(s)$ , de tipo finito del orden precisado  $\rho(\sigma)$  verifica la desigualdad

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log M(\sigma, f)}{V(\sigma)} > 0,$$

diremos que esta función es de crecimiento muy regular. Del mismo modo una función de tipo finito del orden  $\rho(\sigma)$  en una faja  $S$ , será llamada de crecimiento muy regular en  $S$  si cumple la condición

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log M(\sigma, S, f)}{V(\sigma)} > 0.$$

Para esta clase de funciones los teoremas 2.2 y 2.5 pueden precisarse y simplificarse. Sin embargo, antes de dar los enunciados y las demostraciones de estos nuevos resultados debemos demostrar un lema que es una precisión del lema 1.5 para el caso de esta clase de funciones de crecimiento muy regular, a saber:

LEMÁ 2.6. — Sea  $f(s)$  una función holomorfa en la faja  $S(\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2)$  y que tiene las propiedades siguientes:

1.<sup>a</sup>  $f(s)$  es de orden  $\rho > \pi/(\alpha_2 - \alpha_1)$  y de tipo  $\leq 1$  del orden precisado  $\rho(\sigma)$ .

2.<sup>a</sup> En una faja  $S'$  interior a  $S$ , se cumple

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log M(\sigma, S', f)}{V(\sigma)} = A > 0;$$

entonces existe una cantidad  $B_0'$ , que depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$ ,  $S'$ ,  $B^*$  y  $A$ , tal que, si

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S)}{V(\sigma)} = B < B_0' \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S)}{V(\sigma)} = B^* < \infty$$

existe una sucesión  $\sigma_n$  ( $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty$ ) que cumple

$$\log M(\sigma_n, S, \psi/f) > (1 - \varepsilon(\sigma_n)) A_1 V(\sigma_n)$$

y que para  $\sigma_n - 2 \leq \sigma \leq \sigma_n + 2$  tendremos

$$\log M(\sigma, \psi) < (1 + \varepsilon(\sigma)) C_2(B) V(\sigma)$$

donde  $\psi(s)$  es el producto canónico formado con los ceros de  $f(s)$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ , y donde  $A_1$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$ ,  $S'$ ,  $A$ ,  $B$  y  $B^*$ ; y  $C_2(B)$  únicamente de  $B$ ,  $\rho$ ,  $S$ ,  $S'$ , y  $B^*$ , con la propiedad

$$\lim_{B \rightarrow 0} C_2(B) = 0.$$

DEMOSTRACIÓN. — Procediendo como en el núm. 1, 5 podemos tomar para  $S$  la  $|t| \leq \pi/2$  y suponer que  $\rho > 1$  no es entero; entonces aplicando de nuevo la fórmula que hemos utilizado en el mismo núm. 1, 5 y que permite acotar superiormente el módulo de un producto canónico de Weierstrass, la definición de  $\psi(s)$  nos permitirá, dividiendo convenientemente los segmentos de integración, escribir la fórmula siguiente:

$$\begin{aligned} \log |\psi(s)| &\leq C^* e^{-qs} \left( \int_{\sigma_1}^0 n(x, S) e^{qx} dx + \right. \\ &\quad \left. + \int_{\sigma}^{\sigma_1} n(x, S) e^{qx} dx + e^{-\sigma} \left[ \int_{\sigma_2}^{\sigma} n(x, S) e^{(q+1)x} dx + \int_{-\infty}^{\sigma_2} n(x, S) e^{(q+1)x} dx \right] \right) \end{aligned}$$

Eligiendo convenientemente  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  y teniendo en cuenta que según las hipótesis existe una sucesión de valores de  $\sigma$  para los cuales

$$n(\sigma, S) \leq (1 + \varepsilon(\sigma)) BV(\sigma)$$

es fácil demostrar que existe una sucesión de valores  $\sigma_n'$  ( $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n' = -\infty$ ) en los cuales

$$\log M(\sigma_n' - 2, \psi) < (1 + \varepsilon(\sigma_n')) C_1(B) V(\sigma_n' - 2),$$

donde  $C_1(B)$  depende de  $B$ ,  $\rho$  y  $B^*$  y además

$$\lim_{B \rightarrow 0} C_1(B) = 0;$$

en consecuencia

$$\log M(\sigma_n' + 2, S', f/\psi) > (1 - \varepsilon(\sigma_n')) (A - e^{\frac{1}{2}\rho} C_1(B)) V(\sigma_n' + 2)$$

y razonando como en la demostración del lema 1, 3, veremos que existen dos constantes  $X_2$  y  $K_2$  que dependen de  $\rho$ ,  $S'$  y  $B^*$  y una sucesión  $\sigma_n$  tales que

$$\sigma_n' \leq \sigma_n \leq \sigma_n' + X_2, \\ \log M(\sigma_n, S, \psi/f) > (1 - \varepsilon(\sigma_n)) K_2 (A - e^{4\rho} C_1(B)) V(\sigma_n),$$

y en todo punto  $s = \sigma + it$ , interior a  $S$  y tal que  $\sigma_n - 2 \leq \sigma \leq \sigma_n + 2$  tendremos

$$\log M(\sigma, \psi) < e^{(X_2+4)\rho} C_1(B) (1 + \varepsilon(\sigma)) V(\sigma).$$

2, 7. — TEOREMA 2, 7. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en la totalidad del plano y que representa una función de crecimiento muy regular de orden  $\rho$  y de tipo 1 del orden precisado  $\rho(\sigma)$ . Dada una faja  $S$  de anchura  $>\pi/\rho$ , es suficiente que la sucesión  $\lambda_n$ , de densidad máxima  $D$ , verifique

$$D < \Delta_3 \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0,$$

donde  $\Delta_3$  depende únicamente de  $\rho$  y  $S$ , para que, cualesquiera que sean las funciones  $f_0(s)$  ( $\not\equiv 0$ ) y  $f_1(s)$  enteras y de tipo cero del orden precisado  $\rho(\sigma)$ , se cumpla

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} > B_3,$$

donde  $B_3$  depende únicamente de  $\rho$  y  $S$ .

Nota. — Es interesante señalar que la diferencia entre la afirmación del teorema 2, 2 y la del teorema que acabamos de enunciar estriba en que la limitación inferior recae, no solamente sobre el límite superior de la expresión

$$\frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)},$$

sino sobre el límite inferior de esta misma expresión, es decir, el hecho que  $F(s)$  es de crecimiento muy regular se transmite, mediante las hipótesis del teorema, al crecimiento de

$$n(\sigma, S, f_0 F - f_1)$$

y ello por cualquier par  $f_0(s)$ ,  $f_1(s)$  sin una sola excepción dentro del campo permitido a  $f_0(s)$  y a  $f_1(s)$ .

Otra diferencia entre los enunciados de los teoremas 2, 2 y 2, 7 es que, en este último, basta suponer que  $f_0(s)$  y  $f_1(s)$  son de tipo cero del orden precisado  $\rho(\sigma)$ .

DEMOSTRACIÓN. — Los mismos razonamientos que en 2, 4, permiten demostrar asimismo la validez en este caso del resultado expresado por (2, 44). Por otra parte, si

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} < B_0'$$

podremos aplicar el lema 2, 6 y la demostración continúa del mismo modo que en el n.º 2, 4, aplicando el lema 2, 6 en lugar del 1, 5.

2, 8. — TEOREMA 2, 8. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en la totalidad del plano, que representa una función de crecimiento muy regular de orden  $\rho$  y de tipo 1 del orden precisado  $\rho(\sigma)$ . Dada una faja  $S$  de anchura  $> \pi/\rho$  es suficiente que la sucesión  $\lambda_n$ , de densidad superior  $D_0$ , verifique

$$D_0 < \Delta_4 \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0,$$

donde  $\Delta_4$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$  y  $h$ , para que, cualesquiera que sean las funciones  $f_0(s) (\neq 0)$  y  $f_1(s)$  enteras y de tipo cero del orden precisado  $\rho(\sigma)$ , se cumpla

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{V(\sigma)} \geq B_4,$$

donde  $B_4$  depende únicamente de  $\rho$ ,  $S$  y  $h$ .

Nota. — Las mismas diferencias que existen entre el teorema 2, 2 y el 2, 7 existen entre el 2, 5 y el 2, 8.

DEMOSTRACIÓN. — Después de lo dicho para la demostración del teorema 2, 7 y a la vista de la demostración del teorema 2, 5, resulta inútil insistir sobre la demostración del teorema 2, 5; puesto que basta substituir el lema 1, 5 por el 2, 6, en la demostración del teorema 2, 5 para obtener la del 2, 8 que nos interesa.

III

3, 1. — De modo semejante al n.º 1, 2 supondremos que  $f(s)$  es una función entera que verifica

$$\overline{\text{extremo}}_{-\infty < t < +\infty} |f(\sigma + it)| = M(\sigma, f), \quad \overline{\text{extremo}}_{\sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_2} M(\sigma, f) < \infty,$$

cualesquiera que sean  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  finitos, pero contrariamente a lo supuesto en el número citado, supondremos que

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{-\sigma} = \infty,$$

es decir, supondremos que  $f(s)$  es de orden (R) infinito.

La definición de los órdenes precisados cuando las funciones son de orden finito, no ofrece dificultad alguna; por dicho motivo no hemos insistido en su definición; pero, en el caso del orden infinito, la definición de un orden apropiado que nos permita obtener los resultados objeto de ésta y la siguiente sección, requiere ya mayor atención; en consecuencia, daremos la definición de dichos órdenes con algún detalle.

Por sernos ya suficiente su precisión, seguiremos un método aproximadamente igual al que sigue K. L. Hiong [5] para las funciones de orden infinito definido, como habitualmente, en relación al módulo de la variable, pero como en nuestro caso se trata de órdenes (R), o sea, en relación a la parte real de la variable, deben introducirse modificaciones más o menos importantes. Además, otra diferencia con los órdenes de Hiong será debida a que este autor, a causa de tratar de funciones meromorfas, razona sobre la expresión de Nevanlinna  $T(r, f)$ ; mientras que nosotros buscaremos el orden de

$$\log M(\sigma, f)$$

cuando  $\sigma$  tiende hacia  $-\infty$ .

En primer lugar, resulta fácil la definición de una línea poligonal convexa y decreciente

$$y = \varphi(x)$$

en la cual el punto infinito es el único punto de acumulación de los vértices y que verifique las condiciones

$$\varphi\left(x - \frac{1}{\varphi(x)}\right) < (1 + \varepsilon(x)) \varphi(x),$$

$$\varphi(0) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow a+0} \varphi(x) = \infty,$$

donde  $a$  es un valor finito negativo, y la notación  $\lim_{x \rightarrow a+0}$  significa que este límite se toma para valores de  $x$  superiores a  $a$  y que tienden hacia  $a$ . Supongamos definida y representemos por  $\gamma(y)$  la función inversa de esta función  $\varphi(x)$ .

Por otra parte, sea

$$g(x) = -x \max_{x \leq \sigma \leq \sigma_0} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{-\sigma},$$

donde  $\sigma_0$  es tal que para  $\sigma \leq \sigma_0$  se tiene

$$\log M(\sigma, f) \geq 1,$$

la existencia de  $\sigma_0$  resulta inmediatamente puesto que  $\log M(\sigma, f)$  es convexa [3].

Establecidos estos preliminares, pasemos a la definición propiamente dada de los órdenes. Dadas las propiedades de  $\varphi(x)$  y de  $g(x)$ , será posible definir  $U(x)$  como el máximo valor de

$$(3, 11) \quad \varphi(x + \gamma(g(x')) - x')$$

cuando  $x'$  varía con las solas condiciones

$$(3, 12) \quad x' \leq x < x' - \gamma(g(x')).$$

La  $U(x)$  será, según esta definición, una función continua de  $x$ . En efecto, sea  $x'$  la cantidad que satisface las condiciones (3, 12) y que rinde máxima la expresión (3, 11), la existencia de este valor es evidente dadas las propiedades de  $\varphi(x)$  y de  $g(x)$ . Sea ahora un valor  $x_1$  próximo a  $x$  y que verifique

$$(3, 13) \quad x_1 < x;$$

en primer lugar, resulta fácil demostrar que

$$U(x_1) \geq U(x)$$

y en segundo lugar si representamos por  $x_1'$  el valor tal que

$$U(x_1) = \varphi(x_1 + \gamma(g(x_1')) - x_1')$$

tendremos

$$U(x) \geq \varphi(x + \gamma(g(x_1')) - x_1'), \quad \gamma(g(x')) - x' \leq \gamma(g(x_1')) - x_1'$$

puesto que de lo contrario  $x'$  no sería el valor que rendiría máxima la expresión (3,11) como hemos supuesto. En consecuencia, el valor de  $U(x_1)$  verifica

$$\varphi(x + \gamma(g(x')) - x') \leq U(x_1) \leq \varphi(x_1 + \gamma(g(x')) - x')$$

y como  $\varphi(x)$  es una función continua queda demostrado que para los valores de  $x_1$  que verifican (3,13) la función  $U(x)$  es continua en  $x$ .

Sea ahora  $x_1$  un valor próximo a  $x$  y que cumple la condición

$$x_1 > x;$$

igual que anteriormente resulta fácil demostrar que

$$U(x_1) \leq U(x)$$

y por otra parte, si  $x_1$  es suficientemente próximo a  $x$ , de la definición de  $U(x)$  se sigue inmediatamente

$$U(x_1) \geq \varphi(x_1 + \gamma(g(x')) - x'),$$

donde  $x'$  continúa siendo el valor que rinde máxima la expresión (3,11). Esto finalmente demuestra que  $U(x)$  es continua en  $x$  y como  $x$  es un valor cualquiera, queda demostrado que  $U(x)$  es una función continua para todos los valores en que la hemos definido.

La definición de  $U(x)$  muestra que

$$U(\sigma) \geq \log_2 M(\sigma, f),$$

pero nos interesa demostrar la existencia de una sucesión de valores de  $\sigma$  que tiende a  $-\infty$ , para los cuales

$$U(\sigma) = \log_2 M(\sigma, f). \quad (3,12)$$

En efecto, los puntos en que  $U(x) > g(x)$  son interiores a unos intervalos  $x' < x < x''$  en los cuales

$$U(x) = \varphi(x + \gamma(g(x')) - x'), \quad (3,13)$$

donde  $x'$  es un valor que cumple la igualdad

$$U(x') = g(x');$$

pero, si  $x'$  es suficientemente próximo a  $-\infty$ , resulta fácilmente, del hecho que

$$\left( \frac{d}{dx} \varphi(x + \gamma(g(x')) - x') \right)_{x=x'+0}$$

crece indefinidamente al tender  $x'$  a  $-\infty$ , que este punto  $x'$  no puede pertenecer al interior, en sentido estricto, de un intervalo en el cual

$$g(x) = Cx,$$

donde  $C$  es constante, o sea, que no puede pertenecer a los valores (si existen) en los cuales

$$g(x) > \log_2 M(x, f),$$

por lo tanto, resulta demostrado que

$$U(x') = \log_2 M(x', f),$$

o sea nuestra afirmación, ya que  $x'$  puede tomar una sucesión de valores que tiende a  $-\infty$ .

La función  $U(x)$  satisface a

$$U\left(x - \frac{1}{U(x)}\right) < (1 + \varepsilon(x)) U(x);$$

esto resulta fácilmente si consideramos que de la definición de  $U(x)$  se sigue, para  $x_1 < x$ ,

$$U(x_1) \leq \varphi(x_1 + \gamma(U(x)) - x)$$

y como

$$\varphi\left(\gamma(U(x)) - \frac{1}{\varphi(\gamma(U(x)))}\right) < (1 + \varepsilon(x)) \varphi(\gamma(U(x)))$$

y

$$\varphi(\gamma(U(x))) = U(x),$$

resulta, si

$$x_1 = x - \frac{1}{U(x)},$$

que

$$U(x_1) < (1 + \varepsilon(x)) U(x)$$

que es la relación que queríamos demostrar.

Si no nos interesase que  $U(x)$  fuese una función convexa podríamos terminar la definición de los órdenes tomando la expresión

$$e^{U(\sigma)}$$

como orden de  $f(s)$ ; pero en la definición de los productos canónicos nos interesaría que el logaritmo del orden sea una función convexa de  $\sigma$ . Para lograr esta condición, procederemos de la siguiente forma:

Sea  $x_0$  el valor que verifica

$$U(x_0) = 1$$

para  $x \geq x_0$  pondremos

$$U_1(x) = 1.$$

Si a la izquierda de  $x_0$  la función  $U(x)$  es convexa, tomaremos

$$U_1(x) = U(x)$$

y quedará totalmente definida la  $U_1(x)$ . Pero si la mencionada condición no se cumple, para definir  $U_1(x)$  procederemos como sigue: a partir de  $x_0$ , y en sentido decreciente, seguiremos la curva

$$(3, 14) \quad y = U(x)$$

hasta el primer punto, de abscisa  $x_1$ , (que puede coincidir con  $x_0$ ), en la proximidad del cual la curva deja de ser convexa; a partir de este punto seguiremos la recta

$$y = y_1 + C_1(x - x_1),$$

donde

$$y_1 = U(x_1), \quad C_1 = \left( \frac{d}{dx} \varphi (x + \gamma (y_1) - x_1) \right)_{x=x_1-0}$$

esta recta la seguiremos mientras sus puntos no sean inferiores a los puntos de igual abscisa de la curva (3, 14).

Sea  $x_2$  el valor para el cual los puntos de la recta mencionada cuyas abscisas verifiquen  $x_1 \geq x \geq x_2$  cumplen la condición anterior, mientras que, a la izquierda de  $x_2$  existan puntos de la recta, de abscisa tan próxima a este valor como se quiera, que son inferiores a los puntos de la curva (3, 14). A partir de este punto de abscisa  $x_2$  y de ordenada

$$y_2 = U(x_2)$$

razonaremos como lo hemos hecho para el punto de abscisa  $x_0$ , de este modo obtendremos sucesivamente una sucesión de puntos de abscisas  $x_3$ ,  $x_4$ , ..., y podremos definir  $U_1(x)$  de la siguiente forma: para  $x_{2n} \geq x \geq x_{2n+1}$  la función  $U_1(x)$  vendrá definida por

$$U_1(x) = U(x),$$

mientras que para  $x_{2n+1} \geq x \geq x_{2n+2}$  la definiremos mediante la condición que los puntos

pertenecen a la recta

$$y = y_{2n+1} + C_{2n+1} (x - x_{2n+1}) \geq U(x),$$

donde

$$y_{2n+1} = U(x_{2n+1}), \quad C_{2n+1} = \left( \frac{d}{dx} \varphi (x - \gamma (y_{2n+1}) - x_{2n+1}) \right)_{x=x_{2n+1}-0}$$

Seguidamente vamos a demostrar que la función  $U_1(x)$  satisface a

$$(3, 15) \quad U_1 \left( x - \frac{1}{U_1(x)} \right) < (1 + \varepsilon(x)) U_1(x).$$

En efecto, dados dos valores  $x$  y  $x'$ , tales que  $x > x'$  evidentemente se cumple

$$(3, 16) \quad U_1(x') \leq \varphi(x' + \gamma(U_1(x)) - x),$$

y como quiera que, poniendo

$$x' = x - \frac{1}{U_1(x)},$$

se verifica, puesto que  $U_1(x) = \varphi(\gamma(U_1(x)))$ ,

$$\begin{aligned} \varphi(x' + \gamma(U_1(x)) - x) &= \varphi\left(\gamma(U_1(x)) - \frac{1}{\varphi(\gamma(U_1(x)))}\right) < \\ &< (1 + \varepsilon(x)) \varphi(\gamma(U_1(x))) = (1 + \varepsilon(x)) U_1(x), \end{aligned}$$

entonces la (3, 16) demuestra la (3, 15).

Finalmente, razonando como anteriormente, es fácil demostrar la existencia de una sucesión de valores de  $\sigma$  que tienda a  $-\infty$ , para los cuales

$$(3, 17) \quad \log_2 M(\sigma, f) = U_1(\sigma)$$

En efecto, si la sucesión de los  $x_{2n+1}$  contiene infinitud de elementos,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_{2n+1} = -\infty$$

y los  $\sigma = x_{2n+1}$  a partir de un valor de  $n$  verifican la (3, 17). Si la sucesión de los  $x_{2n+1}$  tiene un número finito de elementos, sea  $x_{2n_0+1}$  el último, entonces si  $x < x_{2n_0+2}$  tendremos

$$U_1(x) = U(x)$$

y como  $U(x)$  verifica la (3, 17) por una sucesión de valores que tienden a  $-\infty$ , lo mismo sucederá con  $U_1(x)$ .

Sea

$$W(\sigma) = e^{U_1(\sigma)}$$

esta función tiene las propiedades siguientes

$$W\left(\sigma - \frac{1}{\log W(\sigma)}\right) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

$$(3, 18) \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{\log W(\sigma)} = 1$$

y finalmente  $\log W(\sigma)$  es una función convexa de  $\sigma$ . A toda función  $W(\sigma)$  con estas propiedades la llamaremos orden de  $f(s)$ . Generalmente se llama orden de  $f(s)$  a la expresión

$$\varphi(\sigma) = \frac{\log W(\sigma)}{\sigma}$$

por paralelismo con el caso del orden finito, pero nosotros, por varias razones, llamaremos orden a  $W(\sigma)$ . De igual modo llamaremos a  $W(\sigma)$  orden de  $f(s)$  en la faja  $S$ , si la función  $W(\sigma)$  verifica, en lugar de la (3, 18), la

$$(3, 19) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log \log^+ M(\sigma, S, f)}{\log W(\sigma)} = 1$$

En este caso la definición de  $g(x)$ , que hemos utilizado en la demostración de la existencia de una función con las propiedades del orden de  $f(s)$ , debe modificarse en la siguiente forma:

$$g(x) = -x \max_{\sigma \leq x \leq 0} \frac{\log \log^+ M(\sigma, S, f)}{\sigma}$$

puesto que la existencia de un valor con la propiedad de  $\sigma_0$  ya no es segura.

Si en lugar de (3, 18) o de (3, 19) se cumplen

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{\log W(\sigma)} = b,$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log \log^+ M(\sigma, S, f)}{\log W(\sigma)} = b,$$

si  $b < 1$ ,  $f(s)$  será de orden inferior a  $W(\sigma)$ , mientras que si  $b > 1$  diremos que  $f(s)$  es de orden superior a  $W(\sigma)$ , respectivamente, en la totalidad del plano o en la faja  $S$ .

Naturalmente, siempre que en esta sección y en la próxima indiquemos que  $W(\sigma)$  es el orden de  $f(s)$ , o lo que es lo mismo, que  $f(s)$  es de orden  $W(\sigma)$ , se entenderá que  $f(s)$  es de orden (R) infinito.

3, 2.— Antes de demostrar los teoremas que para el caso del orden infinito corresponden a los teoremas 2, 2, 2, 5, 2, 7 y 2, 8 debemos demostrar una serie de lemas cuyo paralelismo con los de la sección 1 será evidente.

LEMA 3, 21.— Sea  $f(s)$  una función holomorfa y sin ceros en la parte  $0 \geq \sigma$  de la faja  $S$  en la cual es de orden  $W(\sigma)$ . En cualquier faja  $S'$  interior a  $S$ , la función  $1/f(s)$  será de orden igual o inferior a  $W(\sigma)$ .

DEMOSTRACIÓN. — Cabe señalar, en primer lugar y a fin de simplificar las fórmulas, que, sin pérdida de generalidad, podremos suponer que

$$(3, 21) \quad \log M(\sigma, S, f) \leq W(\sigma), \quad (3, 21)$$

puesto que, de no ser cierto para  $W(\sigma)$  puede hallarse un  $W_1(\sigma)$ , con las propiedades de  $W(\sigma)$ , tal que

$$W_1(\sigma) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

y que cumpla la (3, 21). En consecuencia, nosotros supondremos que esta desigualdad se cumple ya para  $W(\sigma)$ .

Supongamos que la faja  $S$  es la  $|t| \leq \beta$  y que la distancia entre la frontera de  $S'$  y la frontera de  $S$  es igual a  $\pi/2$ , lo cual es posible lograrlo mediante una transformación lineal de la variable. Sea  $s_0 = i t_0$  un punto situado sobre el eje imaginario y perteneciente a la faja  $S'$ . Efectuemos la transformación de variables

$$(3, 22) \quad s = s_0 + \log \frac{1-z}{3+z}$$

y pongamos

$$F(z) = f(s),$$

evidentemente si  $z$  es interior al círculo  $|z| < 1$  el punto  $s$  será, cualquiera que sea  $s_0$  con las propiedades mencionadas, interior a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ ; por lo tanto, la función  $F(z)$  es holomorfa y sin ceros en  $|z| < 1$ .

Lo mismo que en el núm. 1, 3 podemos escribir

$$m(r, F) \leq \frac{1}{\pi} \left[ XW \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) + \int_x^\pi W \left( \log \frac{r\alpha}{2\pi} \right) d\alpha \right],$$

donde

$$X = \frac{2\pi}{r} \frac{1-r}{3+r}.$$

La acotación de la integral que figura en la desigualdad anterior puede efectuarse por

$$\int_x^\pi W \left( \log \frac{r\alpha}{2\pi} \right) d\alpha < (1 + \delta(r)) \frac{2\pi}{r} \frac{1-r}{3+r} W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) \sum_1^\infty \left( \frac{1}{n} \right)^p,$$

donde para  $r$  suficientemente próximo a 1 puede tomarse  $\sigma$  tan grande como se quiera. En consecuencia, resulta

$$(2, 23) \quad m(r, F) < C \frac{1-r}{3+r} W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right).$$

Dadas las propiedades de  $f(s)$  es evidente, según los resultados de Nevanlinna (fórmula de Jensen [9, pág. 6]), que

$$(3,24) \quad m\left(r, \frac{1}{F}\right) \leq m(r, F) + C_0 \quad (12-6)$$

donde  $C_0$  puede tomarse independiente de  $s_0$ , mientras este punto, tal como imaginamos, sea sobre el eje imaginario y pertenezca a  $S'$ .

En consecuencia, obtendremos, mediante una fórmula de Nevanlinna utilizada ya anteriormente

$$\log \left| \frac{1}{F(r)} \right| \leq C_1 \frac{R+r}{R-r} m(R, F) \quad (r < R < 1)$$

donde para  $r$  suficientemente próxima a 1,  $C_1$  puede tomarse independiente de  $s_0$ . Tomemos  $R$  definida por la siguiente igualdad

$$\frac{1-R}{3+R} = \frac{1-r}{3+r} \exp \left[ -\tau \left( W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) \right) \right] \quad (\exp (x) = e^x)$$

donde

$$\tau(W) = \frac{1}{\log W}$$

(en adelante, para simplificar, pondremos  $\tau(W)$  en lugar de  $1/\log W$ ) con esta elección de  $R$  resulta finalmente, después de una transformación que no ofrece dificultad alguna,

$$\log \left| \frac{1}{F(r)} \right| < C_2 W \left[ \log \frac{1-r}{3+r} - \tau \left( W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) \right) \right] \log W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right)$$

y dada la relación entre  $F(z)$  y  $f(s)$ , tendremos

$$\log \left| \frac{1}{f(\sigma + i t_0)} \right| < C_2 W(\sigma - \tau(W(\sigma))) \log W(\sigma),$$

donde  $C_2$  es independiente de  $t_0$ ; por tanto, de las propiedades de los órdenes  $W(\sigma)$ , se sigue

$$\log M(\sigma, S', 1/f) \leq [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

y el lema queda demostrado.

Igual que el lema 1, 3, el que estamos considerando también puede enunciarse en forma distinta de la que hemos dado, lo cual nos será útil en varias aplicaciones.

LEMÁ 3, 22. — Sea  $f(s)$  una función de orden igual o superior a  $W(\sigma)$  en la faja  $S'$ , interior a  $S$ . Si en la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$  la función  $f(s)$  es holomorfa y sin ceros, entonces la  $1/f(s)$  será de orden igual o superior a  $W(\sigma)$  en la faja  $S$ .

3, 3. — Representemos por  $n(x, S)$  el número de ceros de  $f(s)$  interiores a la parte

$$0 \leq \sigma \leq x$$

de la faja  $S$ ; con esta notación pasaremos a la demostración del

LEMÁ 3, 3. — Sea  $f(s)$  una función holomorfa en  $S$  y que en esta faja sea de orden  $W(\sigma)$ , entonces

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log n(\sigma, S')}{\log W(\sigma)} \leq 1,$$

donde  $S'$  es una faja cualquiera fija e interior a  $S$ .

DEMOSTRACIÓN. — Por los mismos procedimientos que en el número anterior y con las mismas notaciones, demostraremos que la (3, 23) continúa siendo válida, y aplicando las fórmulas de Nevanlinna

$$n\left(r, \frac{1}{F}\right) < \frac{R}{R-r} \left[ N\left(R, \frac{1}{F}\right) + \delta(r) \right], \quad N\left(R, \frac{1}{F}\right) < m(R, F) + O(1),$$

en las que pondremos como definición de  $R$ ,

$$\frac{1-R}{3+R} = \frac{1-r}{3+r} \exp \left[ -\tau \left( W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) \right) \right],$$

resultará finalmente

$$(3, 31) \quad n\left(r, \frac{1}{F}\right) < \left[ W \left( \log \frac{1-r}{3+r} \right) \right]^{1+\delta(r)}$$

donde  $\delta(r)$  es independiente de  $s_0$ .

Por otra parte, representando por  $\Delta(x, s_0)$  al dominio definido por

$$0 \leq \sigma \leq x, \quad |t_0 - t| \leq \tau(W(x));$$

si  $x$  es suficientemente próxima a  $-\infty$  y elegimos  $R_1$  de modo que

$$(3, 32) \quad \frac{1-R_1}{3+R_1} = e^x (1 - C_3 [\tau(W(x))]^2)$$

donde  $C_3$  es una constante numérica determinada, el dominio que la transformación (3, 22) hace corresponder a  $|z| \leq R_1$  cubre la totalidad de los puntos de  $\Delta(x, s_0)$  que verifican

$$\sigma < -\varepsilon$$

donde  $\varepsilon$  es una cantidad positiva fija pero que puede tomarse tan pequeña como se quiera cuando  $x$  tiende a  $-\infty$ ; en consecuencia, el número  $n_1(x, s_0)$  de ceros de  $f(s)$  interiores a  $\Delta(x, s_0)$  verifica

$$n_1(x, s_0) \leq n\left(R_1, \frac{1}{F}\right) + C_4$$

donde  $C_4$  es independiente de  $s_0$ . Y, como la parte

$$0 \geq \sigma \geq x$$

de la faja  $S'$  puede cubrirse mediante

$$\frac{a}{\tau(W(x))} + q \quad (q < 1, \quad a = \text{anchura de } S')$$

dominios  $\Delta(x, s_0)$ , correspondientes a otros tantos valores de  $s_0$ , resultará finalmente

$$n(x, S') \leq (a \log W(x) + 1) \left( n\left(R_1, \frac{1}{F}\right) + C_4 \right)$$

y de (3, 31) y (3, 32) se sigue, teniendo en cuenta las propiedades de los órdenes  $W(\sigma)$ ,

$$n(x, S') < [W(x)]^{1+\varepsilon(x)},$$

esto es, la afirmación del lema.

3, 4. — Antes de pasar adelante debemos definir lo que entenderemos por producto canónico.

DEFINICIÓN. — Sea  $s_n = \sigma_n + it_n$  una sucesión de puntos tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty, \quad |t_n| \leq \beta,$$

llamaremos producto canónico formado con los  $s_n$  a la función

$$\psi(s) = \varphi(e^{-\pi s/\beta}),$$

donde  $\varphi(z)$  es el producto canónico formado según indica K. L. Hiong [5] con los  $e^{-\pi s_n/\beta}$ .

Ahora ya podemos enunciar y demostrar el resultado que nos interesa.

LEMÁ 3, 4. — Sea  $S$  una faja cualquiera y  $S'$  una faja interior a  $S$ . Si  $f(s)$ , holomorfa en  $S$ , es de orden  $W(\sigma)$  en  $S$  y en  $S'$ , y

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log n(\sigma, S)}{\log W(\sigma)} = b < 1;$$

entonces  $f(s)/\psi(s)$  y  $\psi(s)/f(s)$  (donde  $\psi(s)$  es el producto canónico formado con los ceros de  $f(s)$  que cuentan en la  $n(\sigma, S)$ ) son de orden  $W(\sigma)$  en cualquier faja  $S'$  interior a  $S$  y que contenga  $S'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Según K. L. Hiong [5] la función  $\psi(s)$  dadas las hipótesis del lema, verificará

$$\log |\psi(s)| < [W(\sigma)]^{b+\varepsilon(\sigma)},$$

por tanto en  $S'$  existirán puntos en los cuales

$$\log \left| \frac{f(s)}{\psi(s)} \right| > [W(\sigma)]^{1-\varepsilon(\sigma)} - [W(\sigma)]^{b+\varepsilon(\sigma)} = [W(\sigma)]^{1-\varepsilon(\sigma)}$$

(debe señalarse que, tal como hemos indicado en la introducción,  $\varepsilon(\sigma)$  puede representar diferentes cantidades en una misma fórmula, con la sola propiedad común  $\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \varepsilon(\sigma) = 0$ ); en consecuencia, la función  $f(s)/\psi(s)$  es de orden igual o superior a  $W(\sigma)$  en  $S'$ .

Por otra parte, la constante que interviene en el lema de Bernstein y que en el núm. 1, 5 hemos designado por  $c(\eta, \theta_1)$ , tiene la propiedad siguiente: si  $\eta = \theta_1/16$ , para  $\theta_1$  suficientemente pequeña, se cumplirá

$$c(\eta, \theta_1) < 1/\theta_1^3$$

Aplicemos, pues, a  $\psi(s)$  el lema de Bernstein tomando

$$16\eta = \theta_1 = \tau(W(\sigma)),$$

ello nos permite afirmar que en la parte (17.6) cumplirá

$$x + \tau(W(x)) \geq \sigma \geq x$$

de  $S$ , excepto en un conjunto de pequeños círculos la suma de cuyos diámetros es inferior a  $\tau(W(\sigma))/16$ , se verifica

$$\log |\psi(s)| > -[W(\sigma)]^{b+\varepsilon(\sigma)},$$

por consiguiente, en toda faja  $S_1$ , interior a  $S$ , se cumplirá

$$\log \left| \frac{f(s)}{\psi(s)} \right| < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

y si suponemos que  $S_1$  contiene  $S''$ , aplicando el lema 3, 2 en su forma 3, 21 a  $S_1$  y  $S''$ , resulta que  $\psi(s)/f(s)$  es de orden igual o inferior a  $W(\sigma)$ . Por otra parte, aplicando la forma 3, 22 del mismo lema a  $S''$  y  $S'$ , resulta que  $\psi(s)/f(s)$  es de orden igual o superior a  $W(\sigma)$ . La totalidad de los resultados anteriores demuestran el lema.

3, 5. — El teorema de Milloux, que aquí llamamos lema 1, 6, tiene como consecuencia inmediata el resultado siguiente:

LEMMA 3, 5. — *Sea  $f(s)$  una función holomorfa, sin ceros y de orden  $W(\sigma)$  en la parte  $\sigma \leq 0$  de la faja  $S$ ; si en una sucesión de puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$  interiores a una faja  $S'$ , interior a  $S$ , y tales que  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty$ , la función  $f(s)$  cumple*

$$\log |f(s_n)| \leq -[W(\sigma_n)]^b \quad (b > 0),$$

existe una sucesión de círculos

$$|s - s_n| \leq [W(\sigma_n)]^{-2+2b-2\gamma} \quad (\gamma > 0 \text{ arbitraria})$$

en los cuales

DEMOSTRACIÓN. — Evidentemente, según las propiedades de los órdenes  $W(\sigma)$ , en los círculos

$$(3, 51) \quad |s - s_n| \leq [W(\sigma_n)]^{-1}$$

la función  $f(s)$  viene acotada por

$$\log |f(s)| < [W(\sigma_n)]^{1+\varepsilon(\sigma_n)}$$

y a partir de un valor de  $n$  existirá una curva que del punto  $s_n$  va hasta la circunferencia del círculo (3, 51) en la cual

$$\log |f(s)| < -[W(\sigma_n)]^b;$$

por lo tanto, si en la acotación dada por el lema 1, 6 ponemos

$$R = [W(\sigma_n)]^{-1}, \quad |s - s_n| \leq r = [W(\sigma_n)]^{-2+2b-2\gamma},$$

se sigue

$$\log |f(s)| < -[W(\sigma_n)]^{b-\varepsilon(\sigma_n)}$$

o sea el resultado que queríamos demostrar.

3, 6. — Sea  $\lambda(\sigma)$  el valor del  $\lambda_n$  correspondiente al mayor de  $n$  que rinde máxima la expresión

$$|a_n| e^{-\lambda_n \sigma}$$

y representemos por  $\mu(\sigma)$  el valor de este máximo, es decir,

$$\mu(\sigma) = \max_{n \geq 1} (|a_n| e^{-\lambda_n \sigma})$$

Con estas notaciones vamos a demostrar el último lema antes de pasar a la demostración de los teoremas objeto de la próxima sección.

LEMÁ 3, 6. — Sea

$$f(s) = \sum_1^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet absolutamente convergente en todo el plano y que representa una función de orden  $W(\sigma)$ . Si

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0,$$

entonces

$$\lambda(\sigma) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

y

$$M(\sigma, f) < \mu(\sigma) [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

DEMOSTRACIÓN. — Dadas las propiedades de las series de Dirichlet (véase por ej. [12])

$$\log \mu(\sigma) = \log \mu(0) + \int_0^{\sigma} \lambda(\sigma) d\sigma \leq \log M(\sigma, f)$$

de lo cual deduciremos, teniendo en cuenta las propiedades de los órdenes  $W(\sigma)$ ,

$$\lambda(\sigma) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

o sea la primera afirmación del lema.

Además, de la fórmula clásica

$$\log |a_n| - \lambda_n \sigma \leq \log M(\sigma, f) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

se seguirá, eligiendo para  $\sigma$  el valor que cumple

$$[W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)} = \lambda_n \tau \left[ W \left( \frac{\log |a_n|}{\lambda_n} \right) \right],$$

la desigualdad

$$\sigma > \frac{\log |a_n|}{\lambda_n} - \tau \left[ W \left( \frac{\log |a_n|}{\lambda_n} \right) \right]$$

y, si, para simplificar, ponemos

$$d_n = \frac{\log |a_n|}{\lambda_n}$$

después de algunas transformaciones sin dificultad, obtendremos

$$\lambda_n < [W(d_n)]^{1+\varepsilon(d_n)}$$

Ahora bien, puede escribirse

$$(3, 61) \quad M(\sigma, f) < n_1 \mu(\sigma) + \sum_{n_1+1}^{\infty} e^{-\lambda_n(\sigma-d_n)}$$

y si tomamos  $n_1$  igual al menor valor de  $n$  que satisface a

$$\lambda_n > [W(\sigma - \tau(W(\sigma)))]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

entonces, para todo valor de  $n \geq n_1$ , tendremos

$$d_n < \sigma - \tau(W(\sigma))$$

y, en consecuencia, de (3, 61) se sigue

$$M(\sigma, f) < n_1 \mu(\sigma) + 2 \frac{\log(\sigma) W(\sigma)}{h},$$

y como

$$n_1 < \frac{1}{h} [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)} + 1;$$

queda demostrada la segunda afirmación del lema.

o sea la primera afirmación del teorema.

A continuación se da la demostración de la otra.

$$\left[ \left( \frac{1}{h} \log \frac{1}{\sigma} \right)^{1+\varepsilon(\sigma)} + 1 \right] W \left( \frac{1}{h} \log \frac{1}{\sigma} \right) < M(\sigma, f)$$

## IV

4, 1. — El teorema de Mandelbrojt citado en el n.º 2, 1, para el caso del orden infinito demuestra, en particular, que, si la densidad superior  $D_0$  es nula, cualquier recta horizontal es una recta  $J$ . Nosotros demostraremos en esta sección que, si la serie de Dirichlet es suficientemente lagunar, no sólo son todas las rectas horizontales rectas  $J$ , sino que son rectas  $J$  sin valor excepcional, e incluso demostraremos que son rectas de Borel, asimismo sin valor excepcional.

Para determinar si la serie es más o menos lagunar nos serviremos de la rapidez con que la función (que Mandelbrojt denomina función de densidad)

$$D(\lambda) = \frac{N(\lambda)}{\lambda}$$

tiende a 0, donde  $N(\lambda)$  tiene el mismo significado que en el n.º 1, 1. Evidentemente  $D(\lambda)$  tiende a cero, puesto que nosotros supondremos en toda esta sección que  $D_0 = 0$ .

4, 2. — Como en la sección II,  $n(x, S, f)$  representará el número de ceros de  $f(s)$  comprendidos en la parte  $0 \leq \sigma \leq x$  de la faja  $S$ ; con esta notación podremos enunciar y luego demostrar el

TEOREMA 4, 2. — *Sea*

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

*una serie de Dirichlet convergente en todo el plano, que representa una función de orden  $W(\sigma)$ . Si la sucesión  $\lambda_n$  tiene las propiedades*

$$D(\lambda) = O(\lambda^{-\beta}) \quad (0 < \beta < 1), \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h > 0;$$

*entonces, cualquiera que sea la faja  $S$  y el valor finito  $a$  (sin excepción) resulta*

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log n(\sigma, S, F - a)}{\log W(\sigma)} = 1.$$

DEMOSTRACIÓN. — Según un resultado de Mendelbrojt ya utilizado parcialmente en el n.º 2, 5, en el círculo

$$|s - s_0| \leq r$$

existe, cualquiera que sea  $s_0$ , un punto  $s'$  en el cual

$$\log |F(s')| > \log |a_n| - \lambda_n \sigma_0 - \log \Lambda_n^* - \log (rL(r))$$

para todo valor de  $n$ .

Ahora bien, si tomamos  $n$  igual al valor que rinde máxima la expresión

$$\log |a_n| - \lambda_n \sigma_0$$

resultará que la desigualdad anterior podrá escribirse

$$(4, 21) \quad \log |F(s')| > \log \mu(\sigma_0) - \log \Lambda_n^* - \log (rL(r))$$

Según el lema 3, 6

$$M(\sigma, F) < \mu(\sigma) [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)};$$

sea, pues, una sucesión  $\sigma_n$  tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty, \quad \log M(\sigma_n, F) > [W(\sigma_n)]^{1-\varepsilon(\sigma_n)}$$

entonces resulta evidentemente

$$\log \mu(\sigma_n) > [W(\sigma_n)]^{1-\varepsilon(\sigma_n)}$$

por otra parte, según la primera afirmación del lema 3, 6,

$$\lambda(\sigma) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)};$$

por lo tanto, según Mandelbrojt [7, pág. 355], en (4, 21) la expresión  $\log \Lambda_n^*$  verificará la desigualdad (según se deduce recordando la elección de  $n$ )

$$(4, 22) \quad \log \Lambda_n^* < [W(\sigma_0)]^{(1-\beta)(1+\varepsilon(\sigma_0))}$$

Asimismo, según Mandelbrojt [8, lema VI], de la condición

$$D(\lambda) = O(\lambda^{-\beta}), \quad (\lambda > 0)$$

se sigue

$$(4, 23) \quad \log (rL(r)) \leq c r^{(\beta-1)/\beta}$$

En consecuencia, cualquiera que sea  $t_0$ , si ponemos

$$\sigma_0 = \sigma_n, \quad r = [W(\sigma_n)]^{-\theta} \quad \left( \theta < \frac{\beta}{1-\beta} \right)$$

de (4, 21), (4, 22) y (4, 23) resulta

$$\log |F(s')| > [W(\sigma_n)]^{1-\varepsilon(\sigma_n)} - [W(\sigma_n)]^{(1-\beta)(1+\varepsilon(\sigma_n))} - c [W(\sigma_n)]^{\theta(1-\beta)/\beta}$$

De esto se sigue inmediatamente que, en cualquier faja  $S'$ , la función  $F(s)$  es de orden  $W(\sigma)$  y es evidente que asimismo lo será la  $F(s) - a$ , cualquiera que sea el valor finito de  $a$ .

Si, contrariamente a lo que afirma el teorema, existiese un valor finito  $a$  para el cual

$$(2, 24) \quad \lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log n(\sigma, S, F - a)}{\log W(\sigma)} = b < 1,$$

donde  $S$  es una faja que contiene  $S'$  en su interior; según el lema 3, 4 existe una sucesión de puntos  $s_n'' = \sigma_n'' + it_n''$ , interiores a  $S$ , en los cuales

$$\log \left| \frac{\psi(s_n'')}{F(s_n'') - a} \right| > [W(\sigma_n'')]^{1-\varepsilon(\sigma_n'')},$$

donde  $\psi(s)$  es el producto canónico formado con los ceros de  $F(s) - a$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S$ ; según esta desigualdad y aplicando los lemas 3, 4 y 3, 5, resulta que en el círculo

$$(4, 25) \quad |s - s_n''| \leq [W(\sigma_n'')]^{-\gamma}$$

será satisfecha la

$$\log \left| \frac{\psi(s)}{F(s) - a} \right| > [W(\sigma_n'')]^{1-\varepsilon(\sigma_n'')},$$

y como

$$\log |\psi(s)| < [W(\sigma)]^{b+\varepsilon(\sigma)},$$

resulta en el mismo círculo

$$(4, 26) \quad \log |F(s) - a| < -[W(\sigma_n'')]^{1-\varepsilon(\sigma_n'')}.$$

Aplicando a  $F(s) - a$  el resultado de Mandelbrojt que habíamos aplicado a  $F(s)$ , resulta

$$(4, 27) \quad \log |F(s'') - a| > \log |a_k| - \lambda_k \sigma_n'' - \log \Lambda_k^* - \log (rL(r)),$$

donde  $s''$  es un punto del círculo

$$|s - s_n''| \leq r;$$

ahora bien, si tomamos

$$r = [W(\sigma_n'')]^{-\theta} \quad \left( \theta < \frac{\beta}{1-\beta} \right)$$

y un valor fijo para  $k$ , de (4, 27), se seguirá

$$(4, 28) \quad \log |F(s'') - a| > -c [W(\sigma_n'')]^{\theta(1-\beta)/\beta}$$

y si en (4, 25) se toma  $\gamma < \theta$ , lo cual es posible puesto que en el lema 3, 5  $\gamma$  es arbitraria, las desigualdades (4, 28) y (4, 26) son incompatibles, lo cual demuestra la imposibilidad de (4, 24).

4, 3. — Si la función  $f(s)$  verifica no sólo la igualdad

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{\log W(\sigma)} = 1$$

sino que también la

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log_2 M(\sigma, f)}{\log W(\sigma)} = 1,$$

entonces diremos que  $f(s)$  es de crecimiento regular del orden  $W(\sigma)$ . Lo mismo que en el caso del orden finito cuando las funciones son de crecimiento regular, puede darse un teorema más preciso que el 4,2, a saber:

TEOREMA 4, 3. — Sea

$$F(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n s}$$

una serie de Dirichlet convergente en todo el plano, que representa una función de crecimiento regular del orden  $W(\sigma)$ . Si la sucesión  $\lambda_n$  tiene las siguientes propiedades

$$D(\lambda) \leq O(\lambda^{-\beta}) \quad (0 < \beta < 1), \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0;$$

entonces, cualesquiera que sean las funciones  $f_0(s) (\neq 0)$  y  $f_1(s)$  enteras y de orden, respectivamente,  $W_0(\sigma)$  y  $W_1(\sigma)$  tales que

$$W_0(\sigma) < [W(\sigma)]^b \quad \left[ b < \min \left( 1, \frac{\beta}{1-\beta} \right) \right]$$

$$W_1(\sigma) < [W(\sigma)]^{b_1} \quad (b_1 < 1)$$

tendremos

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log n(\sigma, S, f_0 F - f_1)}{\log W(\sigma)} = 1,$$

cualesquiera que sea  $S$ .

4, 4. — Para demostrar este teorema demostraremos antes dos lemas. El primero de estos lemas es una consecuencia directa del teorema de Borel-Cartan (véase por ej. [16, pág. 10-12]) y será utilizado en la demostración del teorema anterior en igual forma en que la reunión de los lemas 3, 4 y 3, 5 era utilizada en la demostración del teorema 4, 2.

LEMÁ 4, 4.—Sea  $f(s)$  una función de orden  $W(\sigma)$  en  $S$ , si, cualquiera que sea  $\sigma_1$ , en la parte

$$\sigma_1 \geq \sigma \geq \sigma_1 - \tau (W(\sigma_1))$$

de toda faja interior a la  $S$  existen puntos en los cuales

$$\log |f(s)| > [W(\sigma_1)]^{1-\varepsilon(\sigma_1)}$$

y si

$$\lim_{\sigma \rightarrow -\infty} \frac{\log n(\sigma, S, f)}{\log W(\sigma)} < 1;$$

entonces, existe una sucesión de círculos

$$|s - s_n| \leq [W(\sigma_n)]^{-\gamma} \quad (\gamma > 0 \text{ arbitraria})$$

en los cuales

$$\log |f(s)| < [W(\sigma_n)]^{1-\varepsilon(\sigma_n)}$$

donde  $s_n = \sigma_n + i t_n$  son puntos interiores a  $S$  tales que  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n = -\infty$ .

DEMOSTRACIÓN.—Sea  $\sigma_n'$  una sucesión de valores tales que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log n(\sigma_n', S, f)}{\log W(\sigma_n')} = b < 1,$$

lo cual es posible según las hipótesis del lema. Formemos el polinomio

$$P_n(s) = \prod_k (s - s_k'')$$

donde el producto se extiende a todos los ceros  $s_k''$  de  $f(s)$  que pertenecen a  $S$  y que verifican

$$0 \geq \Re(s_k'') \geq \sigma_n'$$

donde  $\Re(z)$  representa, como anteriormente, la parte real de  $z$ .

Ahora bien, teniendo en cuenta que en

de  $S$ ,

$$\log |P_n(s)| < (1 + \varepsilon(\sigma_n')) n (\sigma_n', S, f) \log \sigma_n'$$

y que, por consiguiente, ya que

$$\log \sigma_n' < [W(\sigma_n')]^{\varepsilon(\sigma_n')}$$

resulta

$$\log |P_n(s)| < [W(\sigma_n')]^{b+\varepsilon(\sigma_n')}$$

según las hipótesis del lema, es fácil demostrar que, en la parte

$$\sigma_n'' \geq \sigma \geq \sigma_n'' - \tau(W(\sigma_n'')) = \sigma_n' + 2\tau(W(\sigma_n''))$$

de cualquier faja interior a  $S$ , existen puntos en los cuales

$$(4, 41) \quad \log \left| \frac{f(s)}{P_n(s)} \right| > [W(\sigma_n')]^{1-\varepsilon(\sigma_n')}.$$

Por otra parte, aplicando el teorema de Boutroux-Cartan resulta que, excepto en un conjunto de círculos la suma de cuyos diámetros es inferior a  $\eta$ , el polinomio  $P_n(s)$  verifica

$$\log |P_n(s)| > n(\sigma_n', S, f) \log \frac{\eta}{4e}$$

De estos resultados se deduce inmediatamente que lo mismo  $f(s)/P_n(s)$  que  $P_n(s)/f(s)$  son de orden  $W(\sigma)$  en cualquier faja interior a  $S$ .

Razonando ahora sobre  $P_n(s)/f(s)$  de modo semejante al empleado en la demostración del lema 3, 2 (o mejor razonando como si intentásemos demostrar este lema directamente en la forma 3, 22), en primer lugar tendremos para la constante correspondiente a  $C_0$  de (3, 24)

$$|C_0| < [W(\sigma_n')]^{b+\varepsilon(\sigma_n')},$$

y en segundo lugar de (4, 41) deduciremos que en

$$0 \geq \sigma \geq \sigma_n'' - 2\tau(W(\sigma_n''))$$

de  $S''$ , interior a  $S$ , existe un punto  $s_0 = \sigma_0 + i t_0$  en el cual

$$\log \left| \frac{P_n(s_0)}{f(s_0)} \right| > [W(\sigma_n')]^{1-\varepsilon(\sigma_n')} \geq [W(\sigma_0)]^{1-\varepsilon(\sigma_0)}$$

Sea ahora el círculo

$$|s - s_0| \leq R = [W(\sigma_n')]^{-1/2}$$

interior a  $S$ , evidentemente en el interior de este círculo existe una curva, que del centro llega hasta la circunferencia, en la cual

$$\log \left| \frac{P_n(s)}{f(s)} \right| > [W(\sigma_n')]^{1-\varepsilon(\sigma_n')},$$

y, dadas las propiedades de  $P_n(s)$ , resulta que en la misma curva se verifica

$$\log |f(s)| < -[W(\sigma_n')]^{1-\varepsilon(\sigma_n')} < -[W(\sigma_0)]^{1-\varepsilon(\sigma_0)}$$

y aplicando el lema 1,6 veremos finalmente la existencia de un círculo

$$|s - s_0| \leq [W(\sigma_0)]^{-\gamma}$$

en el cual

$$\log |f(s)| < -[W(\sigma_0)]^{1-\varepsilon(\sigma_0)},$$

y como quiera que  $\sigma_0$  tiende a  $-\infty$  al mismo tiempo que  $\sigma'$ , el lema queda demostrado.

4,5.— El segundo lema que nos interesa antes de empezar la demostración del teorema 4,3 es la transformación a los órdenes (R) de un lema que habíamos enunciado [14, lema 4] para los órdenes corrientes en las funciones definidas por series de Taylor, si bien aquí lo damos en forma algo más precisa.

LEMÁ 4,5.— Sean  $W(\sigma)$  y  $W_0(\sigma)$  dos órdenes que verifican

$$W_0(\sigma) \leq [W(\sigma)]^b \quad (b < 1)$$

Si  $f(s)$  es una función de orden  $W_0(\sigma)$  en  $S$ , para  $\sigma_1$  suficientemente próxima a  $-\infty$ , existirán dos valores  $\sigma_1'$  y  $\sigma_1''$  que, para  $\gamma_1$  suficientemente pequeña, cumplen las desigualdades

$$\sigma_1 > \sigma_1' > \sigma_1'' > [W(\sigma_1)]^{-b'} > \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}$$

y tales que, en cualquier faja  $S'$  fija e interior a  $S$  y para  $\sigma_1' > \sigma > \sigma_1''$  la función  $f(s)$  viene acotada inferiormente por

$$\log |f(s)| > -[W(\sigma_1)]^{b'}$$

cualquiera que sea  $b'$  con tal que  $b' > b + 3\gamma_1$ .

DEMOSTRACIÓN.— Las propiedades de los órdenes  $W(\sigma)$  permiten demostrar fácilmente que, dada una constante finita  $q$ , se cumple siempre

$$W(\sigma - q [W(\sigma)]^{-\gamma_1}) < [W(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}.$$

Sea el producto canónico  $\psi(s)$  formado por los ceros de  $f(s)$  interiores a la parte  $\sigma \leq 0$  de  $S_0$ , interior a  $S$  y que contiene  $S'$  resulta

$$\log |\psi(s)| < [W_0(\sigma)]^{1+\varepsilon(\sigma)}$$

y aplicando de nuevo el lema de Barnstein tomando

$$16\eta = \theta_1 = [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}$$

se sigue que, para

$$\sigma_1 > \sigma > \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1} + 16\eta > \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}$$

tendremos, excepto en un conjunto de círculos la suma de cuyos diámetros es inferior a  $\eta$ ,

$$\log |\psi(s)| \geq -c(\eta, \theta_1) [W_0(\sigma_1) - 2[W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}]^{1+\varepsilon(\sigma_1)}$$

y puesto que  $[W_0(\sigma)]^{-\gamma_1} > [W(\sigma)]^{-\gamma_1}$ , deduciremos de la propiedad de  $c(\eta, \theta_1)$ , definida en el núm. 3, 4 que

$$\log |\psi(s)| > -[W(\sigma_1)]^{3\gamma_1} [W_0(\sigma_1)]^{1+\varepsilon(\sigma_1)},$$

excepto, asimismo, en un conjunto de pequeños círculos la suma de cuyos diámetros es inferior a

$$\eta = \frac{[W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}}{16}$$

Ahora bien, puede demostrarse que el número de pequeños círculos es inferior o igual al número de ceros de  $f(s)$  interiores a la parte

$$0 \geq \sigma \geq \sigma_1 - 2[W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}$$

de  $S_0$ , o sea, inferior a

$$[W_0(\sigma_1)]^{1+\varepsilon(\sigma_1)}$$

Por lo tanto, resulta que en el intervalo

$$\sigma_1 \geq \sigma \geq \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}$$

existen cuatro valores  $\sigma_1'$ ,  $\sigma_2'$ ,  $\sigma_1''$  y  $\sigma_2''$  tales que

$$\begin{aligned} \sigma_1 > \sigma_2' > \sigma_1 - \frac{1}{16}[W(\sigma_1)]^{-\gamma_1} > \sigma_1' > \sigma_1 - \frac{13}{16}[W_0(\sigma_1)]^{1+\varepsilon(\sigma_1)} > \\ & > \sigma_1'' > \sigma_1 - \frac{15}{16}[W(\sigma_1)]^{-\gamma_1} > \sigma_2'' > \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1} \end{aligned}$$

y que ningún punto interior a los pequeños círculos repetidamente indicados verifica ninguna de las tres fórmulas siguientes:

$$\sigma = \sigma_2' \quad \sigma_1' \geq \sigma \geq \sigma_1'' \quad \sigma = \sigma_2''.$$

Por otra parte, puede demostrarse, asimismo, que representando por

$$\alpha_1 \leq t \leq \alpha_2$$

a la faja  $S_0$ , es posible hallar dos valores  $\alpha_1'$  y  $\alpha_2'$  tales que

$$\alpha_1 < \alpha_1' < \alpha_1 + [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1}, \quad \alpha_2 - [W(\sigma_1)]^{-\gamma_1} < \alpha_2' < \alpha_2,$$

de modo que en los segmentos de recta

$$\sigma_1 \geq \sigma \geq \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-b'} \quad (40.4)$$

y

$$\sigma_1 \geq \sigma \geq \sigma_1 - [W(\sigma_1)]^{-b'} \quad t = \sigma_2' \quad (40.4)$$

no existen puntos interiores a los pequeños círculos indicados.

De lo anterior se sigue en primer lugar que, dada una faja cualquiera  $S''$ , interior a  $S_0$ , la función holomorfa  $f(s)/\psi(s)$  será de orden  $< [W(\sigma)]^{b'}$  y si suponemos que  $S''$  contiene en su interior a  $S'$ , resultará del lema 3, 21 que en  $S'$

$$(4.51) \quad \log \left| \frac{\psi(s)}{f(s)} \right| < [W(\sigma)]^{b'}, \quad (40.4)$$

y, por lo tanto, si  $\sigma_1' \geq \sigma \geq \sigma_1''$  resulta, puesto que estos puntos son exteriores a los pequeños círculos tantas veces indicados, que

$$\log \left| \frac{1}{f(s)} \right| < [W(\sigma_1)]^{b'}, \quad (40.4)$$

teniendo en cuenta que los valores  $\sigma_1'$  y  $\sigma_1''$  cumplen las condiciones requeridas por el lema 4, 5, esta desigualdad completa la demostración del mismo lema.

4.6. — La demostración del teorema 4, 3 la podemos efectuar del siguiente modo.

Cualquiera que sea el punto  $s_0 = \sigma_0 + i t_0$  el resultado de Mandelbrojt, citando varias veces, nos permite afirmar, teniendo en cuenta que  $F(s)$  es de crecimiento regular del orden  $W(\sigma)$ , que en el círculo

$$(4.61) \quad |s - s_0| \leq [W(\sigma_0)]^{-\theta} \quad \left( \theta < \frac{\beta}{1 - \beta} \right)$$

existe al menos un punto  $s'$  en el cual

$$\log |F(s')| > [W(\sigma_0)]^{1 - \varepsilon(\sigma_0)}$$

Aplicando a  $f_0(s)$  el lema 4, 5, para cualquier valor de  $\sigma_1$  y en cualquier faja  $S$ , si tomamos  $\theta > b'$  (lo cual es posible puesto que  $b < \frac{\beta}{1 - \beta}$  y  $\gamma_1$  es arbitrario) y

$$\sigma_1' - [W(\sigma_1)]^{-\theta} \geq \sigma_0 \geq \sigma_1'' + [W(\sigma_1)]^{-b'}$$

resultará

$$\log |f_0(s') F(s')| > [W(\sigma_1)]^{1 - \varepsilon(\sigma_1)} - [W(\sigma_1)]^{b'} > [W(\sigma_1)]^{1 - \varepsilon(\sigma_1)}$$

hemos supuesto cómo es posible  $b' < 1$ . Finalmente también resultará

$$(4, 62) \quad \log |f_0(s') F(s') - f_1(s')| > [W(\sigma_1)]^{1-\varepsilon(\sigma_1)}$$

En consecuencia, si, contrariamente a lo que afirma el teorema 4, 3, existe un par de funciones  $f_0(s)$  y  $f_1(s)$  con las propiedades requeridas, para las cuales

$$(4, 63) \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{\log |f_0(\sigma, S, f_0 F - f_1)|}{\log W(\sigma)} < 1,$$

podremos aplicar el lema 4, 4 y nos dará la existencia de una sucesión de círculos

$$(4, 64) \quad |s - s_n| \leq [W(\sigma_n)]^{-\theta}$$

en los cuales

$$(4, 65) \quad \log |f_0(s) F(s) - f_1(s)| \leq [W(\sigma_n)]^{1+\varepsilon(\sigma_n)}$$

donde los puntos  $s_n = \sigma_n + i t_n$  son interiores a  $S$  y verifican

Por lo tanto, poniendo

$$\sigma_n' - [W(\sigma_n)]^{-\theta} \geq \sigma_0 \geq \sigma_n'' + [W(\sigma_n)]^{-\theta}, \quad t_0 = t_n$$

donde  $\sigma_n'$  y  $\sigma_n''$  son respecto a  $\sigma_n$ , lo que  $\sigma_0$  y  $\sigma_1''$  son respecto a  $\sigma_1$  en el lema 4, 5, el círculo (4, 61) estará contenido en el (4, 64), puesto que podemos suponer  $\gamma < \gamma_1$ , y, en consecuencia, las fórmulas (4, 62) y (4, 65) serán incompatibles; lo cual demuestra la imposibilidad de (4, 63), o sea, el teorema.

$$\left( \frac{\theta}{\theta-1} > \theta \right) \quad 0 - [W(\sigma)]^{1-\theta} \leq \sigma - \sigma_0 \leq [W(\sigma)]^{-\theta} \quad (4, 66)$$

existe al menos un punto  $\sigma$  en la curva

$$0 - [W(\sigma)]^{1-\theta} \leq \sigma - \sigma_0 \leq [W(\sigma)]^{-\theta} \quad (4, 67)$$

Aplicando a  $\lambda''(\sigma)$  el lema 4, 5, otras condiciones salvo que  $\lambda''$  sea

$$\frac{\theta}{1-\theta} < \text{tangente } \theta < \theta, \quad \text{lo cual es posible puesto que } \theta > \frac{1}{2},$$

$$0 - [W(\sigma)]^{1-\theta} + \sigma_0 \leq \sigma \leq [W(\sigma)]^{-\theta} \quad (4, 68)$$

$$0 - [W(\sigma)]^{1-\theta} < [W(\sigma)] - \sigma_0 \leq [W(\sigma)] < [W(\sigma)]^{1-\theta} \quad (4, 69)$$

## BIBLIOGRAFIA

1. BERNSTEIN, V. — *Sulle Direzioni di Borel di funzioni olomorfe.* (Annali di Matematica, T. XII, serie 4, pág. 173, 1934).
2. BERNSTEIN, V. — *Leçons sur les progres récents de la théorie des séries de Dirichlet.* (París, 1933).
3. DOETSCH, G. — *Über die obere Grenze des Absoluten Betrages einer analytischen Funktion auf Geraden.* (Mathematische Zeitschrift, 8 B, pág. 237, 1920).
4. HARDY, G. H. y RIESZ, M. — *The general theory of Dirichlet's series.* (Cambridge, 1915).
5. HIONG, K. L. — *Sur les fonctions entières et les fonctions méromorphes d'ordre infini.* (Journal de Math., serie 9, T. XIV, pág. 233, 1935).
6. MANDELBROJT, S. — *Dirichlet series.* (The Rice Institute Pamphlet, Vol. 31, núm. 4, 1944).
7. MANDELBROJT, S. — *Sur une inégalité fondamentale.* (Ann. Sci. de l'Ecole Norm. Sup., serie 3, T. LXIII, pág. 351, 1947).
8. MANDELBROJT, S. — *Quasi-analyticity and analytic continuation — a general principle.* (Trans. of the Am. Math. Soc., Vol. 55, págs. 96-131, 1944).
9. NEVANLINNA, R. — *Le théorème de Picard-Borel et la théorie des Fonctions meromorphes.* (París, 1929).
10. NEVANLINNA, R. — *Eindeutige analytische Funktionen.* (Berlin, 1936).
11. POLYA, G. — *Untersuchungen über Lucken und Singularitate von Potenzreihen.* (Math. Zeitschrift, T. XXIX, pág. 549, 1929).
12. SUGIMURA, K. — *Übertragung einiger Sätze aus der Theorie der ganzen Funktionen auf Dirichletschen Reihen.* (Math. Zeitschrift, T. XXIX, pág. 264, 1929).
13. SUNYER BALAGUER, F. — *Sur la substitution d'une valeur exceptionnelle par une propriété lacunaire.* (C. R. de la Acad. des Sci. París, T. CCXXIV, págs. 1.609-1.610, y T. CCXXV, págs. 21-23, 1947).
14. SUNYER BALAGUER, F. — *Sobre la substitución de una función excepcional por una propiedad lagunar.* (Memorias de la R. Acad. de Ciencias y Artes de Barcelona, III época, Vol. 29, pág. 475, 1948).
15. SUNYER BALAGUER, F. — *Propiedades de las funciones enteras representadas por series de Taylor lagunares. (Orden finito).* (Collectanea Math., Vol. 2, págs. 129-174, 1950).
16. VALIRON, G. — *Directions de Borel des fonctions méromorphes.* (Mem. des Sci. Math., Fas. 89, 1938).

# UN TEOREMA ELEMENTAL DE ALGEBRA

por PEDRO SERVERA

Sea  $R$  el cuerpo de los números racionales,  $K = R(\zeta)$  el cuerpo obtenido mediante adjunción de una raíz primitiva de orden  $p$  de la unidad, siendo  $p$  un número primo, distinto de 2 y

$$(1) \quad \Phi(x) = x^n + x^{n-1} + \dots + x + 1$$

$n = p - 1$ , el polinomio ciclotómico que da las raíces primitivas  $p$ -ésimas de la unidad. Como  $n$  es par, posee siempre una descomposición de la forma  $n = 2 \cdot e$ , a la que corresponde un subgrupo  $g$ , del grupo  $G$ , de Galois de  $K$  sobre  $R$  de orden  $e$  e índice 2. El entre cuerpo  $C$ , formado por todos los elementos de  $K$  invariantes respecto de todos los automorfismos de  $g$  será de grado dos sobre  $R$ , es decir,  $[C : R] = 2$ . De aquí resulta que  $C$  se obtiene mediante adjunción a  $R$  de la raíz cuadrada de uno de sus elementos. El teorema que vamos a demostrar dice

$$(2) \quad C = R(\sqrt{p}) \quad \text{ó} \quad C = R(\sqrt{-p})$$

según que  $p \equiv 1 \pmod{4}$  ó  $p \equiv -1 \pmod{4}$ , respectivamente.

*Demostración.* — Sea  $\sigma$  el automorfismo generador del grupo de Galois,  $G$ , de  $K$  sobre  $R$ ; el subgrupo  $g$ , de índice dos, estará engendrado por  $\sigma^2$ , es decir,  $g = (\sigma^2)$ . Ahora bien,  $\sigma^2$  trasforma las raíces  $^*(\zeta_0, \dots, \zeta_{n-1})$  en las  $(\zeta_2 \zeta_3, \dots, \zeta_{n-1} \zeta_0 \zeta_1)$  que forman una permutación de orden par, por tanto, lo mismo sucede a todas las permutaciones de  $g$ , luego  $C$  se puede engendrar mediante adjunción a  $R$  de un elemento de  $K$  invariante respecto de las permutaciones pares y no invariante respecto de las impares; tal elemento es el producto de las diferencias de las raíces, es decir, la raíz cuadrada del discriminante de (1); por consiguiente, representando por  $D$  a este discriminante será:

$$(3) \quad C = R(\sqrt{D}).$$

(\*) Empleamos la notación de v. d. Waerden. Moderne Algebra, I 2.a edición.

Ahora bien, es conocido <sup>\*\*)</sup>  que

$$D = (-1)^{\frac{p-1}{2}} p^{p-2}$$

y como  $p-2$  es impar, es  $\sqrt{D} = p^{\frac{p-3}{2}} \sqrt{(-1)^{\frac{p-1}{2}} p}$ ; luego,

$$C = R \left( p^{\frac{p-3}{2}} \sqrt{(-1)^{\frac{p-1}{2}} p} \right) = R \left( \sqrt{(-1)^{\frac{p-1}{2}} p} \right)$$

como queríamos demostrar.

NOTA. ESTA DEMOSTRACIÓN DE LA EXISTENCIA DE UNA RAÍZ DE UNA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, SE PUEDE REDUCIR A LA DEMOSTRACIÓN DE QUE LA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, TIENE UNA RAÍZ EN LOS NÚMEROS COMPLEJOS.

NOTA. ESTA DEMOSTRACIÓN DE LA EXISTENCIA DE UNA RAÍZ DE UNA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, SE PUEDE REDUCIR A LA DEMOSTRACIÓN DE QUE LA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, TIENE UNA RAÍZ EN LOS NÚMEROS COMPLEJOS.

$$C = R \sqrt{(-1)^{\frac{p-1}{2}} p}$$

NOTA. ESTA DEMOSTRACIÓN DE LA EXISTENCIA DE UNA RAÍZ DE UNA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, SE PUEDE REDUCIR A LA DEMOSTRACIÓN DE QUE LA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, TIENE UNA RAÍZ EN LOS NÚMEROS COMPLEJOS.

NOTA. ESTA DEMOSTRACIÓN DE LA EXISTENCIA DE UNA RAÍZ DE UNA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, SE PUEDE REDUCIR A LA DEMOSTRACIÓN DE QUE LA ECUACIÓN DE GRADO P, DONDE P ES UN NÚMERO IMPAR, TIENE UNA RAÍZ EN LOS NÚMEROS COMPLEJOS.

(\*\*) Véase p. e. H. Weber Lehrbuch der Algebra, I (pág. 463) 2.ª edición.

# CRISTALIZACION DE TIOSULFATO DE MANGANEZO PENTAHIDRATADO Y CARACTERISTICAS DE SUS DISOLUCIONES

por RAFAEL USON LACAL

## INTRODUCCION

Las referencias existentes en la literatura acerca de la preparación de tiosulfato de manganeso son muy limitadas. Realmente, un solo trabajo, debido a G. VORTMANN y C. PADBERG (1), se ocupa de la manera de preparar el compuesto, y aun éste lo hace de forma demasiado escueta. Dichos autores proceden del modo siguiente:

En un mortero se tritura tiosulfato de bario con una disolución concentrada de sulfato de manganeso, tomando las cantidades de las dos sales en la relación de los pesos moleculares. A la disolución, filtrada del sulfato de bario que precipita, se añade una mezcla de alcohol-éter, y entonces se separa un líquido aceitoso, del cual, al cabo de algunos días, cristaliza la sal. El análisis del producto conduce a la fórmula  $S_2O_3Mn \cdot 5H_2O$ .

Por este método, A. FOCK y K. KLUSS (2) obtienen un líquido aceitoso que se descompone en el vacío.

Modernamente, A. ARA (3) tampoco consigue reproducir el trabajo de VORTMANN y PADBERG.

No hemos encontrado más referencias bibliográficas sobre la cuestión que nos ocupa, que las que acabamos de reseñar y un curioso trabajo de DEINES y CHRISTOPH (4). Estos autores preparan una serie de penta, tetra y tritionatos de metales pesados, entre ellos los de manganeso (II). Al intentar la preparación de los tritionatos encuentran que éstos se descomponen, dejando unos productos cuya relación atómica S/Me es de 2:1, por lo que concluyen que los tales productos son tiosulfatos. Como estos productos *no decoloran la disolución de yodo* y son solubles en acetofenona, ésteres, etc., les atribuyen una estructura no salina, derivada de un ácido tiosulfúrico isómero.

Este último trabajo, que alude a unos tiosulfatos distintos de los conocidos, y el hecho de que en unas pruebas previas tampoco fuimos capaces de reproducir el trabajo de VORTMANN y PADBERG obteniendo, de acuerdo con lo dicho por FOCK y KLUSS, unos aceites que se descomponían, tanto

dejándolos estar sin ningún tratamiento, como conservándolos en desecador de cloruro cálcico o en desecador de vacío, fué lo que nos impulsó a intentar un estudio más profundo de la cuestión.

De estas primeras pruebas, a que hemos aludido arriba, sacamos la conclusión de que las disoluciones de tiosulfato de manganeso son muy poco estables ya que, aun sin calentarlas, en todos los casos se separan, al cabo de algunos días, unos productos de color pardo rojizo, y en las paredes de los matraces que contenían estas disoluciones quedaba adherido un sedimento blanco de sulfito de manganeso. Por todo esto, resultaba conveniente intentar estabilizar la disolución. En estos ensayos se contrastó la acción del sulfito de sodio, que en experiencias realizadas en este Laboratorio sobre otros compuestos muy afines a los tiosulfatos, había demostrado tener una acción muy eficaz.

## P A R T E E X P E R I M E N T A L

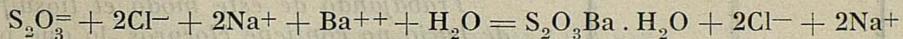
### P R I M E R A P A R T E

#### 1. — PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ACUOSA DE TIOSULFATO DE MANGANESO

Preparamos las disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso triturando en un mortero tiosulfato de bario sólido con una disolución concentrada de sulfato de manganeso.

El tiosulfato de bario se preparó mezclando dos disoluciones acuosas de tiosulfato de sodio y cloruro de bario, que contenían cantidades equimoleculares de las sales. Al mezclar estas disoluciones poco a poco y agitando, el tiosulfato de bario, que es poco soluble en agua, va precipitando, y al terminar la operación puede dejarse separar, decantar el líquido superior y el sólido escurrirlo a la trompa y lavarlo con agua destilada.

En la reacción de tiosulfato de sodio y cloruro de bario se forma también cloruro sódico, según la ecuación



Este cloruro sódico hay que eliminarlo lavando el precipitado, pues, de lo contrario, al hacer la trituración con la disolución del sulfato de manganeso en el mortero, el cloruro de sodio se disuelve impurificando la disolución.

Trabajando del modo antedicho es muy difícil obtener un tiosulfato de bario libre de cloruro, porque la formación rápida de un precipitado abundante de pequeños cristales lleva consigo un entrapamiento considerable de disolución, y al dejar secar al aire el tiosulfato de bario separado por filtración, el cloruro sódico entrappado acaba por cristalizar con el tiosulfato.

Debido a esta circunstancia, para preparar las cantidades de tiosulfato de bario que nos eran necesarias para obtener la disolución de tiosulfato de manganeso, tuvimos necesidad de adaptar el método de preparación de tiosulfato de bario, de modo que condujese a la obtención de un producto que cumpliese con las condiciones necesarias para poder obtener, a partir de él, una disolución pura de tiosulfato de manganeso.

Después de varias pruebas adoptamos el siguiente procedimiento:

Se disuelven en agua por separado los pesos moleculares de  $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$  y de  $Cl_2Ba \cdot 2H_2O$ . Las disoluciones se añaden gota a gota a

empleando dos buretas con llave, sobre un vaso de unos tres litros de capacidad, en el que se pone previamente unos 500 c. c. de agua destilada. En el vaso penetra una varilla de vidrio doblada varias veces en su extremo inferior y cuyo extremo superior se conecta, mediante un empalme de goma, al eje de un motor de agitador. El motor se pone en marcha en el momento de comenzar la adición de las disoluciones.

El aparato se esquematiza en la figura 1. Las buretas con las que se añaden las disoluciones se colocan en los extremos de un diámetro del vaso, y los líquidos gotean sobre el agua y se mezclan merced a la agitación ininterrumpida. De este modo son pocos los iones que se ponen en contacto para dar el compuesto insoluble, y la posibilidad de entrapar cloruro de sodio se disminuye mucho.

Cuando todas las disoluciones han sido añadidas, se continúa la agitación por espacio de unos quince minutos, y después se deja sedimentar el precipitado y se filtra al vacío por un embudo de BUCHNER. El precipitado se lava varias veces con agua destilada, y después de escurrirlo bien, se pasa de nuevo al vaso y se agita con nueva cantidad de agua destilada durante una hora. Se filtra, se lava varias veces con agua destilada y, después de escurrirlo bien, se deja secar al aire sobre papel de filtro.

*Trabajando de este modo el tiosulfato de bario no contiene cloruros, lo que puede ensayarse del modo siguiente:*

Una parte pequeña del precipitado de tiosulfato de bario se trata con ácido sulfúrico, con lo que se desprende  $SO_2$  y queda azufre. Se calienta a ebullición hasta que cesa el desprendimiento de sulfuroso, se filtra para separar el azufre, y en el líquido filtrado se investigan los cloruros del modo usual, por adición de nitrato de plata.

Para preparar la disolución de tiosulfato de manganeso operamos del modo siguiente:

Se pesa la cantidad de sulfato de manganeso correspondiente a la concentración y cantidad de la disolución de tiosulfato que queremos preparar y se disuelve en agua destilada. Sobre esta disolución, contenida en un mortero de vidrio, se añade una parte del tiosulfato de bario teóricamente necesario y se agita el sólido en la disolución de sulfato de manganeso, por espacio de una hora. Pasado este tiempo, se filtra el sólido escurrién-

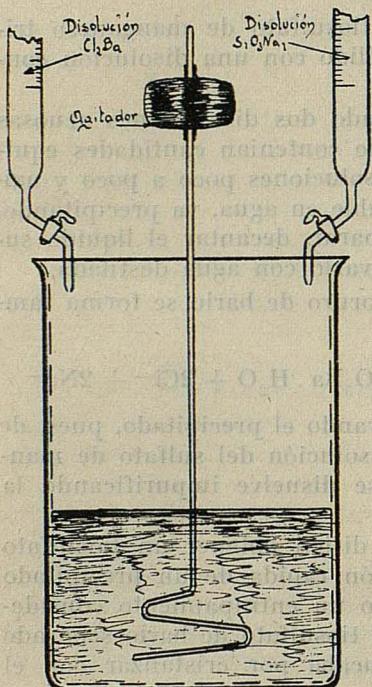


FIG. 1

dolo a la trompa, se pasa el líquido filtrado al mortero, se añade una nueva porción de tiosulfato de bario sólido y se agita, repitiendo la operación cuantas veces sea necesario para que el líquido filtrado no dé reacción de sulfatos.

Para conseguir este resultado es necesario emplear una cantidad de tiosulfato de bario sólido, bastante superior a la calculada teóricamente con respecto al sulfato de manganeso que contiene la disolución. La causa de esto hay que buscarla en que el tiosulfato de bario es una sal poco soluble, por lo que la velocidad de reacción es pequeña, y en que el sulfato de bario que se forma se deposita sobre el tiosulfato de bario que no se ha disuelto todavía, entorpeciendo aún más la reacción.

Nosotros recomendamos que el tiosulfato de bario se añada en pequeñas porciones, filtrando antes de cada nueva adición, porque la reacción, sin el entorpecimiento del sulfato de bario, resulta favorecida, y porque, de no proceder así, el tiosulfato de bario que queda sin reaccionar es proporcionalmente mucho mayor. Además, este tiosulfato de bario retiene mucho líquido que es difícil quitarle aun filtrando con succión, con lo que el rendimiento de la operación, si todo el tiosulfato de bario se añade de una vez, es bastante bajo.

Cuando la disolución queda libre de sulfatos se alcanza el final de la operación. Esto puede comprobarse tomando una muestra de 1 c. c., tratando con disolución de yodo hasta coloración ligeramente amarilla (pequeño exceso de yodo) y añadiendo cloruro de bario. La ausencia de precipitado indica que la operación ha terminado.

## 2. — ENSAYOS DE ESTABILIZACIÓN

Con la disolución así preparada procedimos a efectuar ensayos para intentar estabilizarla, empleando sulfito de sodio. Este debía actuar en concentraciones pequeñísimas para que su adición no llevase consigo impurificar la disolución.

A tal fin, preparamos disoluciones de sulfito de sodio, cuya concentración era aproximadamente 0,001, 0,0001, 0,00001 y 0,000001 expresada en normalidades. Estas disoluciones se designan, respectivamente, con las letras A, B, C y D.

En tubos de ensayo tomamos el mismo volumen de disolución de tiosulfato de manganeso (5 c. c. en cada uno) y les añadimos las cantidades de disolución de sulfito de sodio que se expresan en el siguiente cuadro:

TABLA I  
COMPOSICIÓN DE LOS ENSAYOS DE ESTABILIZACIÓN

Número del ensayo	Cantidades de sulfito de sodio añadidas en c. c.			
	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
1	—	—	—	—
2	0,1	—	—	—
3	—	0,1	—	—
4	—	—	0,1	—
5	—	—	—	0,1
6	0,1	más una gota de solución dil. de $\text{Cl}_2\text{Sn}$		
7		una gota de solución dil. de $\text{Cl}_2\text{Sn}$		

La adición de una gota de disolución diluida de cloruro estannoso al líquido del tubo 6, tenía por objeto reforzar la acción reductora; el tubo 7 era una prueba en blanco de la acción del cloruro estannoso y, del mismo modo, el tubo 1 servía de testigo del comportamiento de la disolución de tiosulfato de manganeso, sin adiciones de ninguna clase.

El modo de operar fué el siguiente:

Se prepararon muestras de la composición que damos en la tabla I, y cada serie de siete tubos fué sometida a calentamiento en baño de agua.

Las experiencias se realizaron a tres temperaturas distintas: 60, 80 y 100 grados centígrados y para cada una de ellas se hicieron dos series de ensayos, variando el tiempo de calentamiento. La duración de estas dos series de ensayos fué, respectivamente, de 15 y 60 minutos.

*Los resultados de los ensayos fueron negativos, es decir, no se consigue estabilización apreciable.*

Pruebas con otros agentes reductores (hidroquinona), si bien dieron resultados algo mejores que los del sulfito, tampoco llegaban a estabilizar la disolución más que en el sentido de impedir la oxidación del ión Mn (II) a grados superiores de valencia (productos pardos), pero no impedían la descomposición del tiosulfato. Esto hizo que se abandonase la investigación en este terreno y pasamos a intentar la cristalización de la disolución directamente.

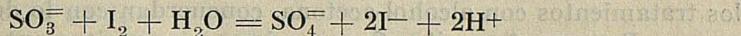
### 3. — ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN

Para estos ensayos se emplearon disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso de cuatro concentraciones: 0,453, 0,665, 0,855 y 1,155 N.

Cinco c. c. de cada una de estas disoluciones se tomaron en tubos de ensayos, disponiéndose tres series de ensayos (cuatro tubos en cada una). A los tubos de la primera serie se añadieron 15 c. c. de alcohol de 96 grados; a los de la segunda serie, 15 c. c. de alcohol-éter (1:1), y a los de la tercera serie, 15 c. c. de alcohol-acetona (1:2).

En la primera parte, es decir, en la tratada con alcohol, *los líquidos se mezclaron dando una disolución homogénea y transparente, de la que se fué separando lentamente un precipitado en todos los tubos, en cantidad creciente de la disolución más diluida a la más concentrada.*

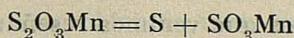
El sedimento de los cuatro tubos se filtró por separado, y el residuo retenido en el filtro se lavó tres veces con alcohol de 96, y los cristales se trataron luego con agua destilada. El sedimento era muy poco soluble en agua, y esta disolución acuosa decoloraba algunas gotas de una disolución de yodo. Comprobada la reacción del medio, empleando papel indicador Universal con escala de pH, se encontró que en todos los casos pasaba de pH casi 6, antes de decolorar el yodo, hasta 2-3 después de decolorarlo, como consecuencia de una oxidación del sulfito por el yodo, según la reacción



en la que se liberan iones hidrógeno que llevan el pH hacia la zona ácida.

El precipitado daba también la reacción violeta, característica del manganeso oxidado a permanganato, cuando se trataba una parte de él con ácido nítrico concentrado y peróxido de plomo, calentando a ebullición.

De todos estos hechos puede concluirse que el precipitado cristalino obtenido era de sulfito de manganeso y, efectivamente, la mayor parte de este precipitado se disolvía en ácido clorhídrico desprendiendo  $\text{SO}_2$  que se reconocía por su olor característico. Pero, al mismo tiempo, quedaba un residuo amarillento que supusimos sería de azufre, formado a la vez que el sulfito, según la conocida reacción de descomposición de los tiosulfatos:



Para comprobarlo tratamos un poco del precipitado con ácido clorhídrico y hervimos para expulsar el  $\text{SO}_2$ . Quedó un pequeño residuo amarillento, que se filtró y lavó varias veces con agua destilada en un filtro pequeño. Despues de esto, pasamos algo de este precipitado a un tubo de ensayos, añadimos ácido nítrico concentrado y calentamos a ebullición, con lo que se disolvió. Pasamos el líquido a una pequeña cápsula y evaporamos hasta que quedó muy poco volumen (aprox. 0,5 c. c.) y entonces añadimos un poco de agua destilada, pasamos a un tubo de ensayo y tratamos con disolución de cloruro de bario, obteniendo un precipitado blanco de sulfato de bario. Se trataba, pues, de azufre, que en el tratamiento con ácido nítrico concentrado a ebullición había sido oxidado a sulfato.

En la segunda serie, es decir, la tratada con 15 c. c. de alcohol-éter (1:1), *al añadir el precipitante se observó un enturbiamiento instantáneo y, a continuación, una separación de dos capas líquidas que, al cabo de unos minutos, quedaron casi transparentes, pudiéndose ver que la inferior tenía un aspecto aceitoso y era de color rosa.* Todos los tubos de esta serie de ensayos dieron lentamente (siendo de consideración al cabo de un día o dos) unos precipitados marrones, amorfos, que parcialmente quedaban pe-

gados a las paredes de los tubos de ensayo. Estos productos eran insolubles en agua, pero se disolvían en ácido clorhídrico, y esta disolución daba con amoniaco un precipitado blanco que se iba ennegreciendo. Este precipitado, con ácido nítrico concentrado y peróxido de plomo, producía la coloración violeta característica del permanganato, por lo que atribuimos los productos rojizos a oxidación del manganeso (II).

La tercera serie, es decir, la tratada con 15 c. c. de alcohol-acetona (1:2), dió un resultado parecido al de la prueba anterior, pues en los cuatro tubos se formaban aceites, en cantidades crecientes de la menos a la más concentrada de las disoluciones de tiosulfato de manganeso utilizadas. Al cabo de algunas horas se obtenían unas masas pardo-rojizas que, como en el caso del éter, contenían manganeso.

Lo mismo los aceites obtenidos con alcohol-éter, que los formados en los tratamientos con alcohol-acetona, concuerdan con lo descrito por VORTMANN y PADBERG (loc. cit.). Como quiera que precisamente de estos aceites es de donde dichos autores aseguran haber conseguido la cristalización del compuesto que buscamos, dejándolo estar algunos días, tratamos de conservar dichas capas aceitosas simplemente tal como se formaban (es decir, sin separar la capa superior), retirando el líquido superior con una pipeta tan completamente como era posible, en tubos abiertos, en tubos tapados con tapones de goma perfectamente ajustados y, también, separando la capa superior y pasando los aceites a una placa Petri que introduciamos en un desecador.

*En todos estos casos solo conseguimos obtener un sedimento amarillo cuyo análisis nos permitió identificarlo como una mezcla de azufre y sulfito de manganeso.*

Las tres series de ensayos que venimos reseñando se hicieron repetidas veces, abarcando unas relaciones que van desde 1 de tiosulfato de manganeso (de las cuatro concentraciones dadas): 1 de agente precipitante hasta 1 de disolución de tiosulfato de manganeso : 10 de agente precipitante, relaciones dadas en volumen.

Los aceites se formaron en todos los casos, excepto cuando se empleaba como agente precipitante alcohol de 96 grados, y fueron tratados de la manera que cabamos de decir y con los resultados poco afortunados que se han descrito.

Quedaba por intentar el tratamiento inverso, es decir, verter la disolución de tiosulfato de manganeso sobre un determinado volumen del agente precipitante, intento que estaba fundamentado en las siguientes ideas:

La formación de aceites que tiene lugar en todos los casos, menos en los tratamientos con alcohol, se interpretó como una consecuencia de que uno de los iones que forman el compuesto, o tal vez los dos, eran iones fuertemente solvatales, hidratables en este caso particular. Por ello, al ser tratada su disolución acuosa por cualquiera de las mezclas empleadas, la primera labor del precipitante había de ser retirar la corte de moléculas de agua dispuestas alrededor de los iones, *circunstancia necesaria para que*

*éstos pudiesen colocarse a la distancia precisa para dar una red cristalina estable (5).*

Pues bien, nosotros supusimos que antes de que esto sucediera era paso obligado un compuesto todavía muy rico en agua y ya insoluble en el medio que resultaba al añadir el precipitante, lo que motivaba una insolubilización y subsiguiente separación de este compuesto demasiado rico en agua y, por ello, su inhibición a la ulterior acción deshidratante del agente de precipitación empleado.

Así, al añadir el tiosulfato de manganeso sobre un agente deshidratante, ayudándonos por medio de agitación mecánica, intentábamos conseguir un contacto íntimo y suficientemente prolongado que nos permitiese lograr una deshidratación más completa.

Como agente deshidratante fué elegida la acetona, y a este efecto se procedió del siguiente modo:

En un matraz ERLENMEYER de 150 c. c. se pusieron 50 c. c. de acetona pura. En el matraz se introdujo la varilla de vidrio de un agitador mecánico doblada en ángulo recto en su parte inferior. Poniendo en marcha el agitador fuimos añadiendo la disolución de tiosulfato de manganeso con una bureta, gota a gota. El intervalo de adición entre dos gotas consecutivas fué de un minuto en la primera prueba y se aumentó a dos, tres y cuatro minutos en los ensayos siguientes.

*Se obtuvieron unos aceites mucho menos flúidos que en los ensayos hechos añadiendo el precipitante sobre la disolución de tiosulfato.*

La cantidad de disolución de tiosulfato de manganeso añadida en total, en cada una de las cuatro pruebas, fué de 2 c. c.

En el ensayo con cuatro minutos de intervalo de adición entre dos gotas consecutivas, el producto obtenido tenía una consistencia semisólida y quedaba algo pegado al fondo del matraz. Para analizarlo, separamos el líquido acetónico por decantación y lavamos dos veces con 5 c. c. de acetona. Retiramos la acetona de lavados y añadimos unos c. c. de agua destilada, en los que el producto se disolvió muy poco o nada. Filtrando el líquido pudimos comprobar en él la presencia de sulfito de manganeso, mezclado con algo de tiosulfato. Como quiera que este último podía encontrarse en la parte flúida del producto semisólido obtenido y solamente había indicios de él, siendo el sulfito de manganeso la parte principal del precipitado, *parecía ser que el producto buscado no tenía estabilidad y cuando, apurando las condiciones de ensayo, se trataba de obtenerlo, se descomponía antes de cristalizar o inmediatamente después, en azufre y sulfito de manganeso.*

En favor de esta suposición de inestabilidad del producto se pronunciaban todas las experiencias hechas hasta este momento, incluso las realizadas con empleo de alcohol; este agente de precipitación, cuyo empleo no da lugar a la formación de aceites, parecía ser el más suave en su acción. Además, por no dar lugar a la separación de capas podía prolongar más su acción sobre la disolución acuosa. Sin embargo, al cabo de unas horas aparecía un sedimento formado por azufre y sulfito de manganeso, sin

que pudiese reconocerse en este sólido, una vez separado por filtración y lavado con alcohol, el más ligero indicio de tiosulfato de manganeso.

#### 4. — ENSAYOS PARA FIJAR LA ZONA DE EXISTENCIA DEL COMPLEJO

Si el producto que tratábamos de preparar tenía posibilidad de existencia en un terreno asequible a nuestros medios de experimentación, era una cuestión que interesaba fijar con la mayor seguridad.

Un método que nos permitiese adquirir esta certeza pensamos encontrarlo en el estudio de las curvas de congelación de las disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso que, como sabemos, eran relativamente estables y de las que podíamos disponer con facilidad.

Las curvas temperaturas-tiempos que pensábamos trazar, darían, caso de existir un hidrato definido que formase con el agua un criohidrato en el terreno de temperaturas que podíamos investigar con los medios de que

disponíamos, una parada más o menos pronunciada con la temperatura, que se traduciría en un trazo aproximadamente paralelo al eje de los tiempos y de longitud variable con la velocidad de enfriamiento y la cantidad y concentración de la disolución investigada.

Como las disoluciones de tiosulfato de manganeso presentaban fenómenos de subenfriamiento que, aunque no muy intensos, enmascaraban el curso de la curva, recurrimos a trazar las curvas que representan el fenómeno inverso, es decir, la descongelación de disoluciones de tiosulfato de manganeso que se habían congelado mediante un enfriamiento intenso, empleando como refrigerante la mezcla frigorífica de alcohol etílico y nieve carbónica.

Para efectuar estos ensayos empleamos el siguiente dispositivo:

Un frasco de vidrio de paredes gruesas lleva un tapón de goma taladrado para dar paso a un tubo de ensayos que ajusta perfectamente y que

penetra en el frasco hasta unos 3 cm. del fondo. Dentro de este tubo de ensayos se pone la disolución de tiosulfato de manganeso y se tapa con un corcho taladrado por el que atraviesa un termómetro, graduado en décimas de grado, cuya cubeta está sumergida en la disolución de tiosul-

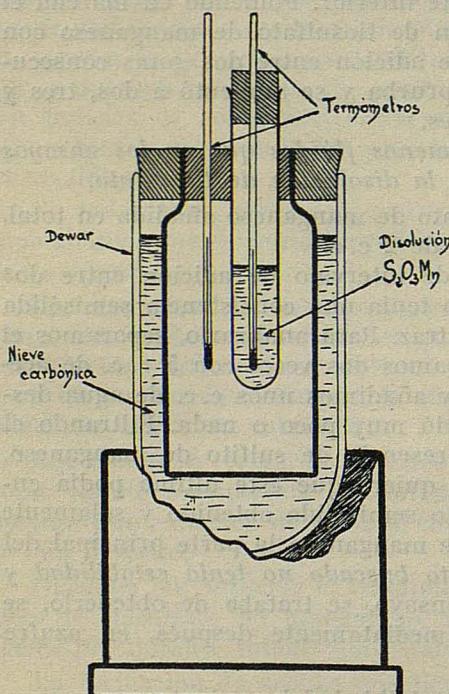


FIG. 2

fato. La cantidad de ésta que empleábamos era la suficiente para que toda la cubeta quedase cubierta por ella y su nivel superior distase del tapón de goma unos 3 cm., con objeto de que alrededor de la parte del tubo de ensayos que queda en el interior del frasco hubiese una capa de aire del mismo espesor aproximadamente.

El tapón de goma lleva otro orificio por el que pasa otro termómetro igual al anterior, que tiene por objeto controlar si el calentamiento por radiación del congelado de tiosulfato de manganeso se verifica regularmente o hay alguna causa accidental de error que invalide la determinación.

Una vez puesta la disolución dentro del tubo se ajusta al tapón de goma en la boca del frasco y se ponen los termómetros, y el conjunto se mete en un baño de nieve carbónica que cubre el frasco hasta el cuello. Cuando la temperatura ha descendido por debajo de — 33 grados (que es el límite mínimo de los termómetros de décimas que empleamos) se saca el frasco del Dewar y lo introducimos en otro igual que no contiene baño refrigerante, y se deja calentar, anotando las temperaturas cada minuto.

En el esquema de la figura 2 se representa la operación de enfriamiento de las disoluciones.

Operando de este modo el calentamiento de la disolución es lo bastante lento y homogéneo para que podamos obtener lecturas correctas de temperaturas.

En la tabla II se dan los datos numéricos correspondientes a una disolución de tiosulfato de manganeso al 28 %, que se han representado gráficamente en la figura 3.

28	04.01	11
28	04.31	11
28	04.11	11
28	04.21	11
28	04.41	11
28	04.51	11
28	04.61	11
28	04.71	11
28	04.81	11
28	04.91	11
28	05.01	11
28	05.11	11
28	05.21	11
28	05.31	11
28	05.41	11
28	05.51	11
28	05.61	11
28	05.71	11
28	05.81	11
28	05.91	11
28	06.01	11
28	06.11	11
28	06.21	11
28	06.31	11
28	06.41	11
28	06.51	11
28	06.61	11
28	06.71	11
28	06.81	11
28	06.91	11
28	07.01	11
28	07.11	11
28	07.21	11
28	07.31	11
28	07.41	11
28	07.51	11
28	07.61	11
28	07.71	11
28	07.81	11
28	07.91	11
28	08.01	11
28	08.11	11
28	08.21	11
28	08.31	11
28	08.41	11
28	08.51	11
28	08.61	11
28	08.71	11
28	08.81	11
28	08.91	11
28	09.01	11
28	09.11	11
28	09.21	11
28	09.31	11
28	09.41	11
28	09.51	11
28	09.61	11
28	09.71	11
28	09.81	11
28	09.91	11
28	10.01	11
28	10.11	11
28	10.21	11
28	10.31	11
28	10.41	11
28	10.51	11
28	10.61	11
28	10.71	11
28	10.81	11
28	10.91	11
28	11.01	11
28	11.11	11
28	11.21	11
28	11.31	11
28	11.41	11
28	11.51	11
28	11.61	11
28	11.71	11
28	11.81	11
28	11.91	11
28	12.01	11
28	12.11	11
28	12.21	11
28	12.31	11
28	12.41	11
28	12.51	11
28	12.61	11
28	12.71	11
28	12.81	11
28	12.91	11
28	13.01	11
28	13.11	11
28	13.21	11
28	13.31	11
28	13.41	11
28	13.51	11
28	13.61	11
28	13.71	11
28	13.81	11
28	13.91	11
28	14.01	11
28	14.11	11
28	14.21	11
28	14.31	11
28	14.41	11
28	14.51	11
28	14.61	11
28	14.71	11
28	14.81	11
28	14.91	11
28	15.01	11
28	15.11	11
28	15.21	11
28	15.31	11
28	15.41	11
28	15.51	11
28	15.61	11
28	15.71	11
28	15.81	11
28	15.91	11
28	16.01	11
28	16.11	11
28	16.21	11
28	16.31	11
28	16.41	11
28	16.51	11
28	16.61	11
28	16.71	11
28	16.81	11
28	16.91	11
28	17.01	11
28	17.11	11
28	17.21	11
28	17.31	11
28	17.41	11
28	17.51	11
28	17.61	11
28	17.71	11
28	17.81	11
28	17.91	11
28	18.01	11
28	18.11	11
28	18.21	11
28	18.31	11
28	18.41	11
28	18.51	11
28	18.61	11
28	18.71	11
28	18.81	11
28	18.91	11
28	19.01	11
28	19.11	11
28	19.21	11
28	19.31	11
28	19.41	11
28	19.51	11
28	19.61	11
28	19.71	11
28	19.81	11
28	19.91	11
28	20.01	11
28	20.11	11
28	20.21	11
28	20.31	11
28	20.41	11
28	20.51	11
28	20.61	11
28	20.71	11
28	20.81	11
28	20.91	11
28	21.01	11
28	21.11	11
28	21.21	11
28	21.31	11
28	21.41	11
28	21.51	11
28	21.61	11
28	21.71	11
28	21.81	11
28	21.91	11
28	22.01	11
28	22.11	11
28	22.21	11
28	22.31	11
28	22.41	11
28	22.51	11
28	22.61	11
28	22.71	11
28	22.81	11
28	22.91	11
28	23.01	11
28	23.11	11
28	23.21	11
28	23.31	11
28	23.41	11
28	23.51	11
28	23.61	11
28	23.71	11
28	23.81	11
28	23.91	11
28	24.01	11
28	24.11	11
28	24.21	11
28	24.31	11
28	24.41	11
28	24.51	11
28	24.61	11
28	24.71	11
28	24.81	11
28	24.91	11
28	25.01	11
28	25.11	11
28	25.21	11
28	25.31	11
28	25.41	11
28	25.51	11
28	25.61	11
28	25.71	11
28	25.81	11
28	25.91	11
28	26.01	11
28	26.11	11
28	26.21	11
28	26.31	11
28	26.41	11
28	26.51	11
28	26.61	11
28	26.71	11
28	26.81	11
28	26.91	11
28	27.01	11
28	27.11	11
28	27.21	11
28	27.31	11
28	27.41	11
28	27.51	11
28	27.61	11
28	27.71	11
28	27.81	11
28	27.91	11
28	28.01	11
28	28.11	11
28	28.21	11
28	28.31	11
28	28.41	11
28	28.51	11
28	28.61	11
28	28.71	11
28	28.81	11
28	28.91	11
28	29.01	11
28	29.11	11
28	29.21	11
28	29.31	11
28	29.41	11
28	29.51	11
28	29.61	11
28	29.71	11
28	29.81	11
28	29.91	11
28	30.01	11
28	30.11	11
28	30.21	11
28	30.31	11
28	30.41	11
28	30.51	11
28	30.61	11
28	30.71	11
28	30.81	11
28	30.91	11
28	31.01	11
28	31.11	11
28	31.21	11
28	31.31	11
28	31.41	11
28	31.51	11
28	31.61	11
28	31.71	11
28	31.81	11
28	31.91	11
28	32.01	11
28	32.11	11
28	32.21	11
28	32.31	11
28	32.41	11
28	32.51	11
28	32.61	11
28	32.71	11
28	32.81	11
28	32.91	11
28	33.01	11
28	33.11	11
28	33.21	11
28	33.31	11
28	33.41	11
28	33.51	11
28	33.61	11
28	33.71	11
28	33.81	11
28	33.91	11
28	34.01	11
28	34.11	11
28	34.21	11
28	34.31	11
28	34.41	11
28	34.51	11
28	34.61	11
28	34.71	11
28	34.81	11
28	34.91	11
28	35.01	11
28	35.11	11
28	35.21	11
28	35.31	11
28	35.41	11
28	35.51	11
28	35.61	11
28	35.71	11
28	35.81	11
28	35.91	11
28	36.01	11
28	36.11	11
28	36.21	11
28	36.31	11
28	36.41	11
28	36.51	11
28	36.61	11
28	36.71	11
28	36.81	11
28	36.91	11
28	37.01	11
28	37.11	11
28	37.21	11
28	37.31	11
28	37.41	11
28	37.51	11
28	37.61	11
28	37.71	11
28	37.81	11
28	37.91	11
28	38.01	11
28	38.11	11
28	38.21	11
28	38.31	11
28	38.41	11
28	38.51	11
28	38.61	11
28	38.71	11
28	38.81	11
28	38.91	11
28	39.01	11
28	39.11	11
28	39.21	11
28	39.31	11
28	39.41	11
28	39.51	11
28	39.61	11
28	39.71	11
28	39.81	11
28	39.91	11
28	40.01	11
28	40.11	11
28	40.21	11
28	40.31	11
28	40.41	11
28	40.51	11
28	40.61	11
28	40.71	11
28	40.81	11
28	40.91	11
28	41.01	11
28	41.11	11
28	41.21	11
28	41.31	11
28	41.41	11
28	41.51	11
28	41.61	11
28	41.71	11
28	41.81	11
28	41.91	11
28	42.01	11
28	42.11	11
28	42.21	11
28	42.31	11
28	42.41	11
28	42.51	11
28	42.61	11
28	42.71	11
28	42.81	11
28	42.91	11
28	43.01	11
28	43.11	11
28	43.21	11
28	43.31	11
28	43.41	11
28	43.51	11
28	43.61	11
28	43.71	11
28	43.81	11
28	43.91	11
28	44.01	11
28	44.11	11
28	44.21	11
28	44.31	11
28	44.41	11
28	44.51	11
28	44.61	11

que una muestra de este congelado que lleva se a 100 grados Celsius se funde alrededor del año 1900 el que se habrá perdido parte del calor que es tanto como el que se pierde en el caso que se funde el congelado que lleva una muestra de 100 grados Celsius.

**TABLA II**  
DESCONGELACION DE UNA SOL. DE  $S_2O_3Mn$  AL 28 %

	Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
	1	— 32,60	21	— 13,30
	2	31,05	22	12,90
	3	29,70	23	12,45
	4	28,50	24	12,00
	5	27,20	25	11,60
	6	25,90	26	11,20
	7	24,70	27	10,80
	8	23,45	28	10,40
	9	22,40	29	9,65
	10	21,30	30	9,00
	11	20,20	31	8,20
	12	19,40	32	7,30
	13	18,40	33	6,30
	14	17,60	34	4,80
	15	16,80	35	3,40
	16	16,00	36	2,60
	17	15,45	37	1,80
	18	14,90	38	1,05
	19	14,30	39	0,45
	20	13,85	40	+ 0,20

En la curva de la figura 3, en las proximidades del punto A tenemos una subida brusca de la temperatura que se produce precisamente cuando el congelado termina de fundir. Lo mismo sucede con las dos curvas representadas en la figura 4 que corresponden a la fusión de una disolución de tiosulfato de manganeso al 35 %. Los valores numéricos con los que han sido trazadas estas curvas se dan en las tablas III y IV.

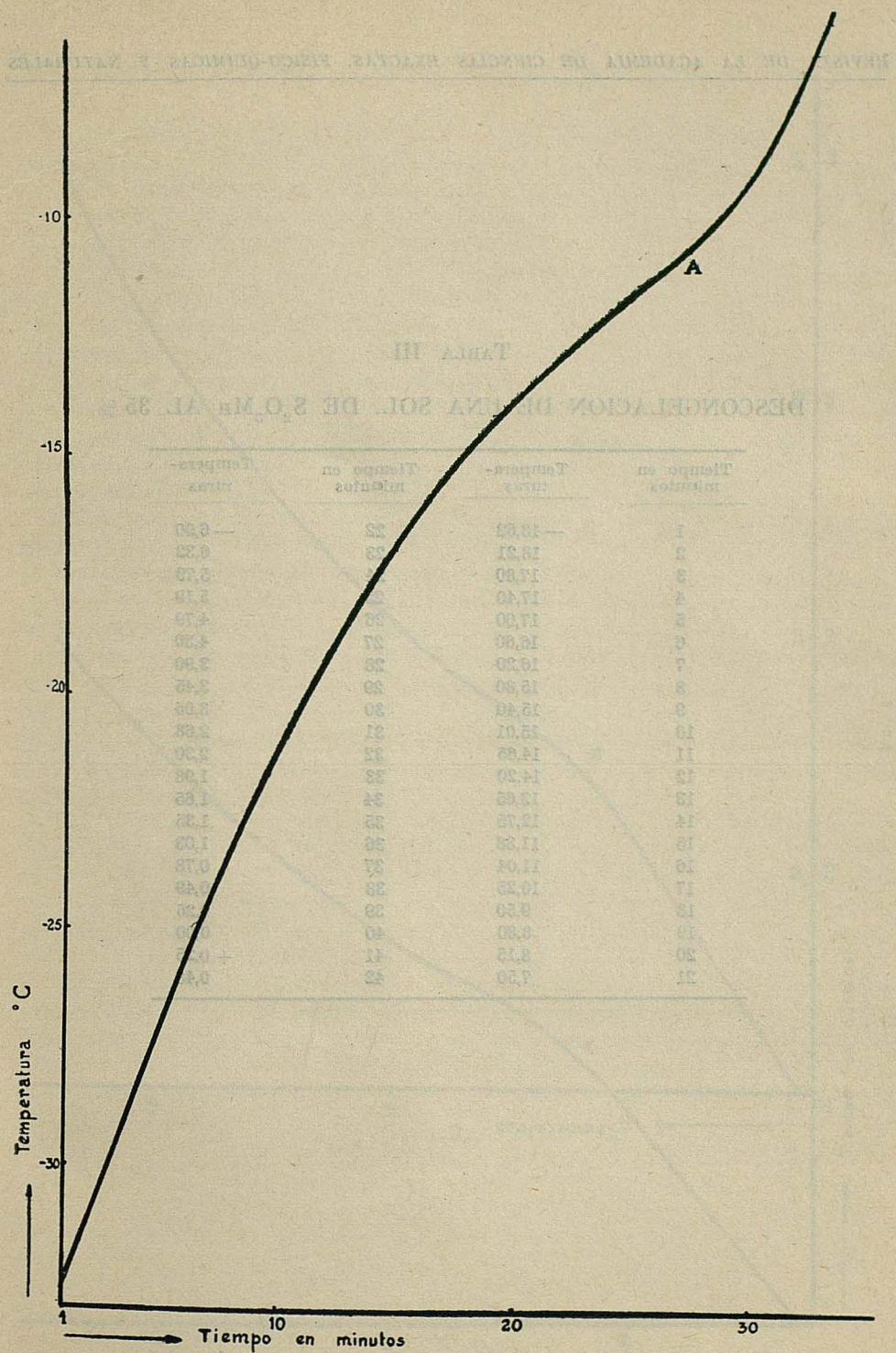


Fig. 3

TABLA III

DESCONGELACION DE UNA SOL. DE  $S_2O_3Mn$  AL 35 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 18,62	22	— 6,90
2	18,21	23	6,32
3	17,80	24	5,79
4	17,40	25	5,19
5	17,00	26	4,79
6	16,60	27	4,30
7	16,20	28	3,90
8	15,80	29	3,45
9	15,40	30	3,05
10	15,01	31	2,68
11	14,65	32	2,30
12	14,20	33	1,98
13	13,65	34	1,65
14	12,75	35	1,35
15	11,88	36	1,03
16	11,04	37	0,78
17	10,25	38	0,49
18	9,50	39	0,25
19	8,80	40	0,00
20	8,15	41	+ 0,25
21	7,50	42	0,48

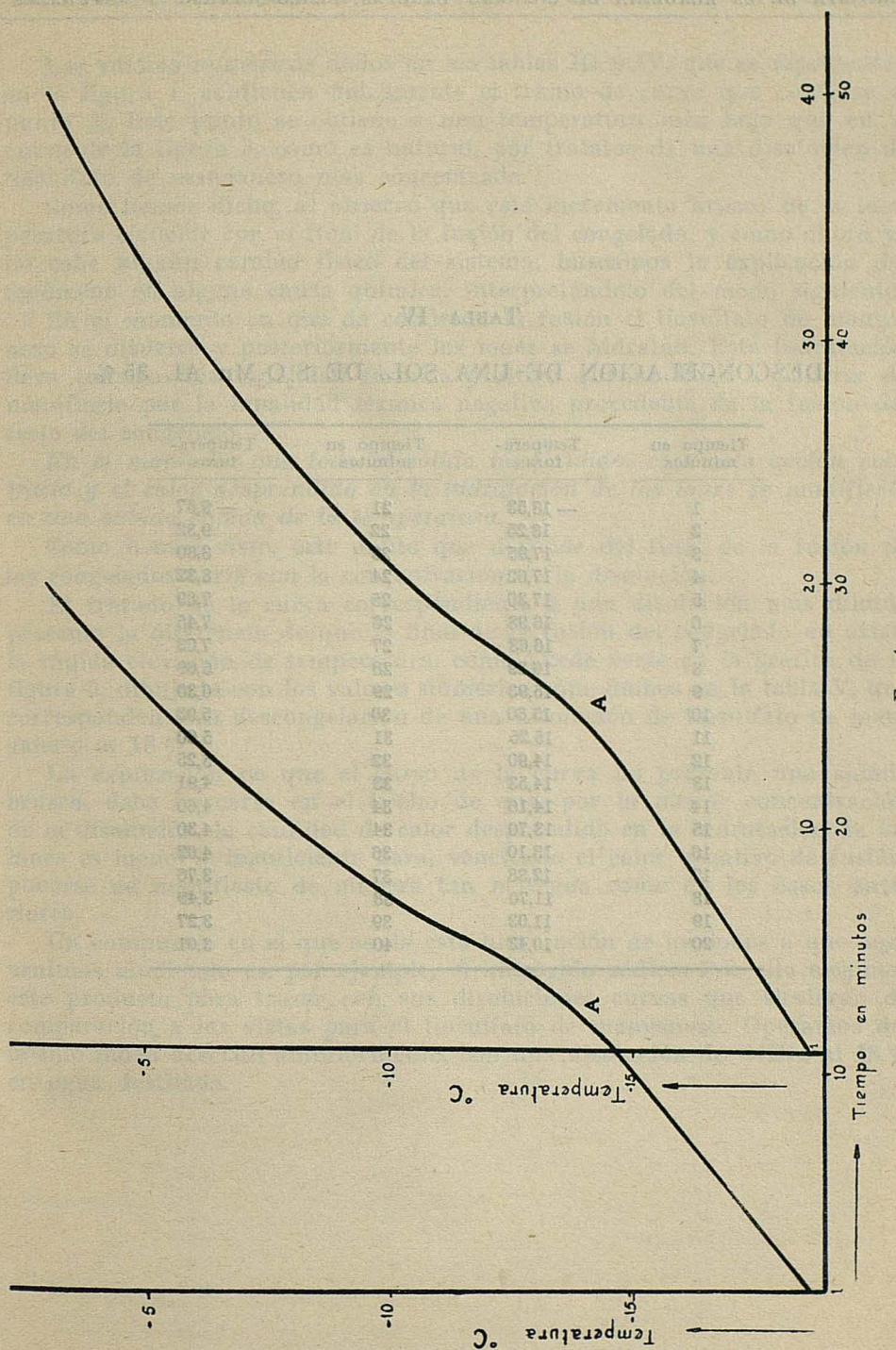


TABLA IV

DESCONGELACION DE UNA SOL. DE  $S_2O_3Mn$  AL 35 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 18,53	21	— 9,87
2	18,25	22	9,32
3	17,95	23	8,80
4	17,62	24	8,32
5	17,30	25	7,89
6	16,98	26	7,45
7	16,63	27	7,03
8	16,29	28	6,69
9	15,93	29	6,30
10	15,60	30	5,93
11	15,25	31	5,60
12	14,90	32	5,25
13	14,53	33	4,91
14	14,16	34	4,60
15	13,70	34	4,30
16	13,10	36	4,02
17	12,38	37	3,76
18	11,70	38	3,49
19	11,03	39	3,27
20	10,43	40	3,01

Los valores numéricos dados en las tablas III y IV, que se representan en la figura 4, contienen únicamente el tramo de curva que contiene el punto A. Este punto se obtiene a una temperatura más baja que en la curva de la figura 3, como es natural, por tratarse de una disolución de tiosulfato de manganeso más concentrada.

Como hemos dicho, se observó que este incremento brusco de la temperatura coincide con el final de la fusión del congelado, y como ahora ya no cabe ningún cambio físico del sistema, buscamos la explicación del fenómeno en alguna causa química, interpretándolo del modo siguiente:

En el momento en que da comienzo la fusión el tiosulfato de manganeso se disuelve y posteriormente los iones se hidratan. Esta hidratación lleva consigo una tonalidad térmica positiva que no llega a ponerse de manifiesto por la tonalidad térmica negativa procedente de la fusión del resto del congelado.

*En el momento que todo el sólido ha fundido, cesa esta acción contraria y el calor desprendido en la hidratación de los iones se manifiesta en una subida rápida de la temperatura.*

Como hemos visto, este punto que depende del final de la fusión de los congelados varía con la concentración de la disolución.

El trazado de la curva correspondiente a una disolución más diluida presenta la diferencia de que al final de la fusión del congelado no existe la rápida elevación de temperatura, como puede verse en la gráfica de la figura 5, dibujada con los valores numéricos que damos en la tabla V, que corresponden a la descongelación de una disolución de tiosulfato de manganeso al 18 %.

La explicación de que el curso de la curva no presente una subida brusca, debe buscarse en el hecho de que, por la menor concentración de la disolución, la cantidad de calor desprendido en la hidratación de los iones es menor e insuficiente para, venciendo el calor negativo de fusión, ponerse de manifiesto de manera tan marcada como en los casos anteriores.

Un compuesto en el que se da esta hidratación de los iones a que aquí venimos aludiendo es, por ejemplo, el hidróxido sódico. Por ello elegimos este producto para trazar con sus disoluciones curvas que sirvieran de comparación a las vistas para el tiosulfato de manganeso. Operamos del mismo modo descrito anteriormente, con una disolución de OHNa al 18 % en agua destilada.

TABLA V

DESCONGELACION DE UNA SOL. DE  $S_2O_3Mn$  AL 18 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	-17,08	51	-4,82
2	16,45	52	4,70
3	15,85	53	4,60
4	15,28	54	4,46
5	14,71	55	4,32
6	14,20	56	4,20
7	13,70	57	4,02
8	13,23	58	3,90
9	12,70	59	3,70
10	12,39	60	3,46
11	11,99	61	3,20
12	11,60	62	2,90
13	11,25	63	2,63
14	10,90	64	2,32
15	10,60	65	2,04
16	10,30	66	1,75
17	10,00	67	1,45
18	9,73	68	1,15
19	9,49	69	0,85
20	9,23	70	0,52
21	9,00	71	0,22
22	8,75	72	+ 0,09
23	8,55	73	0,36
24	8,35	74	0,65
25	8,16	75	0,91
26	7,98	76	1,19
27	7,80	77	1,45
28	7,62	78	1,69
29	7,46	79	1,90
30	7,30	80	2,14
31	7,16	81	2,35
32	7,00	82	2,56
33	6,90	83	2,78
34	6,73	84	2,95
35	6,61	85	3,11
36	6,39	86	3,30
37	6,27	87	3,49
38	6,15	88	3,61
39	6,03	89	3,79
40	5,93	90	3,92
41	5,83	91	4,08
42	5,73	92	4,20
43	5,64	93	4,34
44	5,53	94	4,49
45	5,45	95	4,60
46	5,35	96	4,70
47	5,28	97	4,81
48	5,17	98	4,93
49	5,05	99	5,05
50	4,93	100	5,16

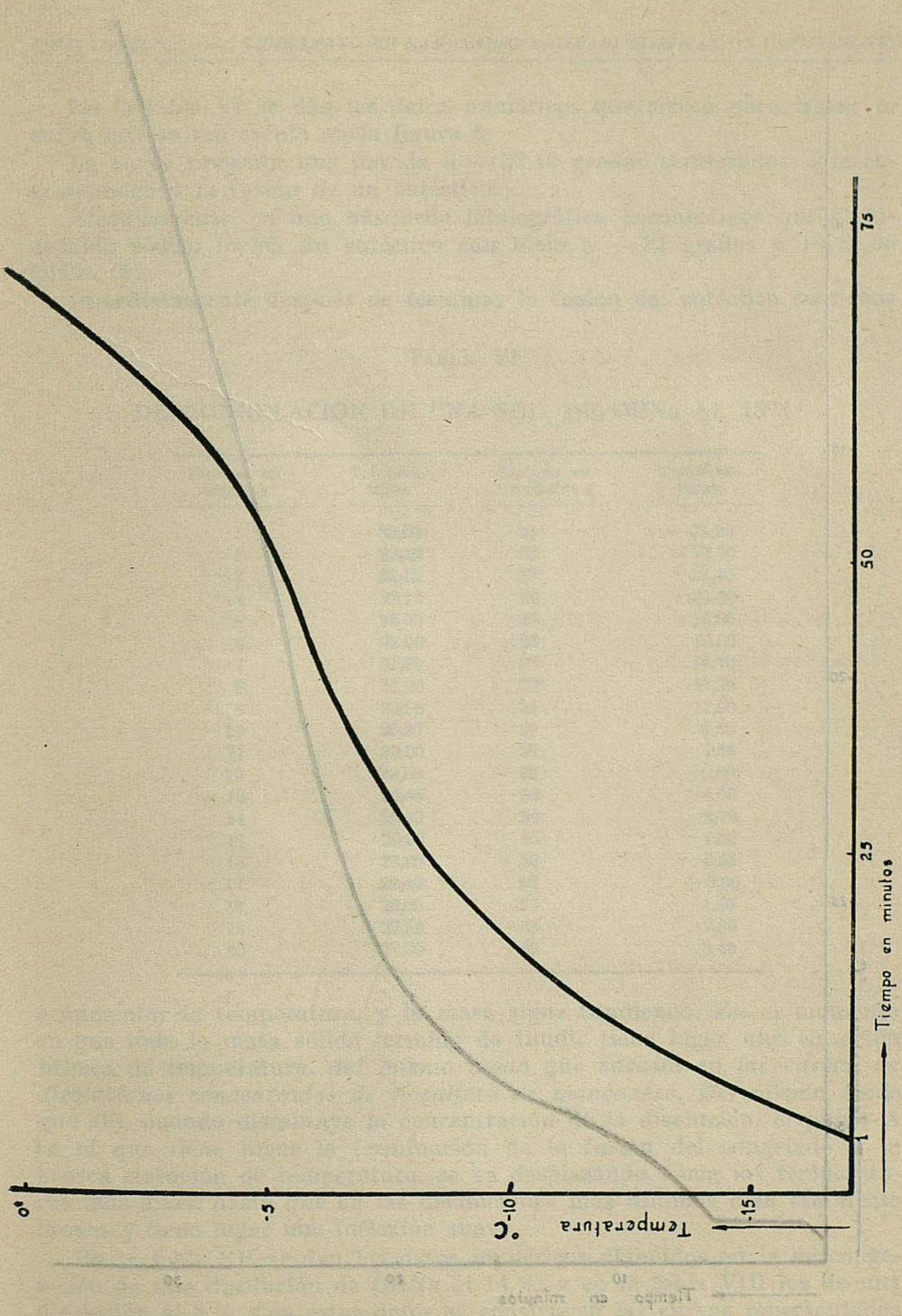


FIG. 5

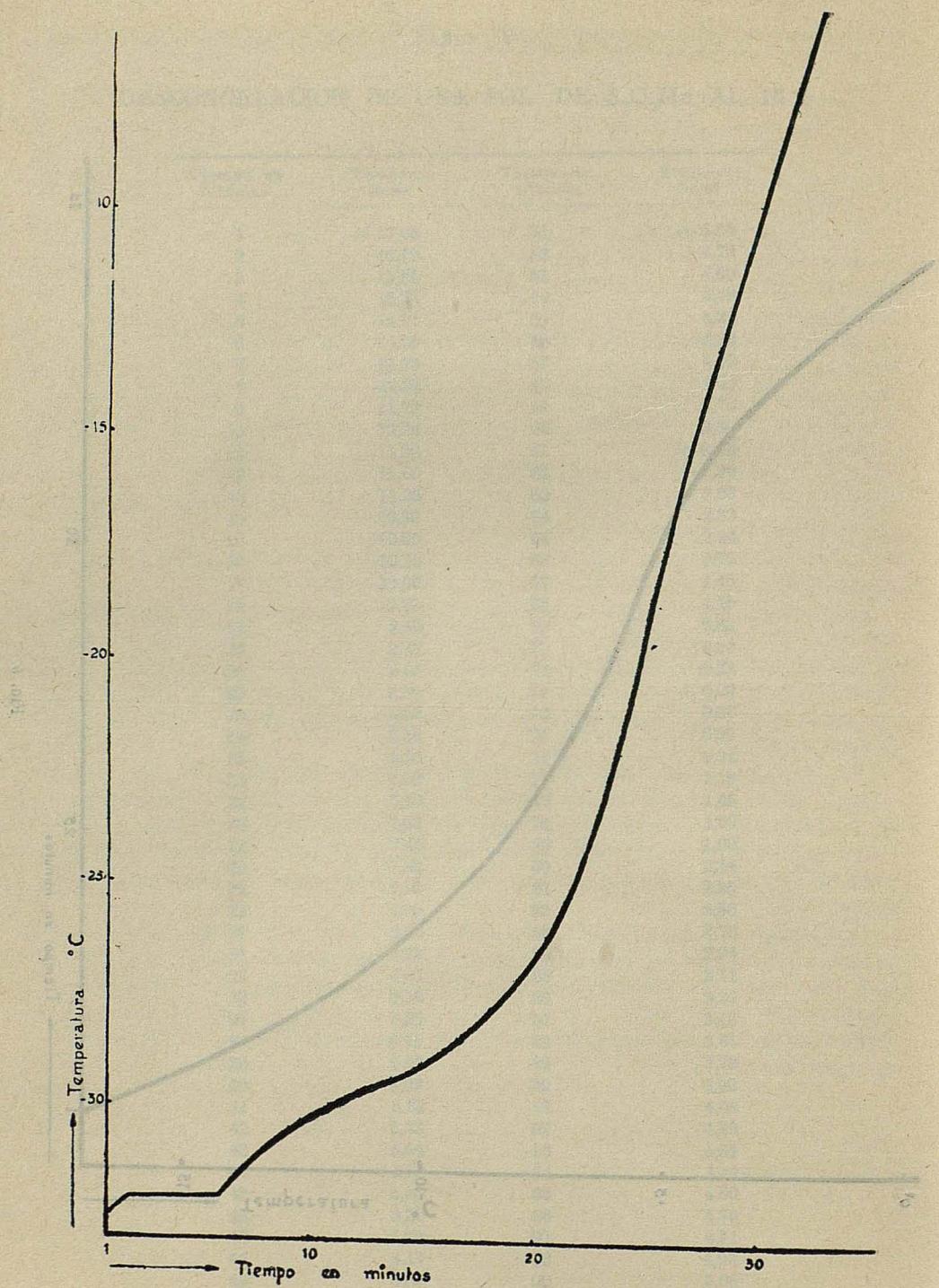


Fig. 6

En la tabla VI se dan los datos numéricos que sirven para trazar la curva que se representa en la figura 6.

La curva presenta una parada a — 32,10 grados centígrados, que corresponden a la fusión de un eutéctico.

Efectivamente, en una búsqueda bibliográfica encontramos que el hidróxido sódico forma un eutéctico con hielo a — 32 grados y 19 % de OHNa (6).

Inmediatamente después de terminar la fusión del eutéctico comienza

TABLA VI

## DESCONGELACION DE UNA SOL. DE OHNa AL 18 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 32,50	21	— 25,90
2	32,10	22	24,70
3	32,15	23	23,40
4	32,10	24	21,40
5	32,00	25	19,00
6	32,00	26	16,80
7	31,50	27	14,70
8	31,00	28	12,70
9	30,50	29	11,90
10	30,20	30	9,20
11	30,00	31	7,55
12	29,80	32	5,60
13	29,65	33	4,00
14	29,40	34	2,70
15	29,00	35	1,50
16	28,85	36	0,35
17	28,40	37	+ 0,80
18	28,00	38	1,80
19	27,50	39	2,60
20	27,00	40	3,40

a aumentar la temperatura, y la masa sigue fundiendo. En el momento en que toda la masa sólida termina de fundir tiene lugar una elevación brusca de temperatura, *del mismo modo que sucedía en las curvas de disoluciones concentradas de tiosulfato de manganeso*. Del mismo modo que allí, cuando disminuye la concentración de la disolución, el punto A en el que tiene lugar la terminación de la fusión del congelado y la brusca elevación de temperatura, se va desplazando hacia las temperaturas más altas, hasta que en las disoluciones más diluidas cesa ese efecto brusco y tiene lugar una inflexión suave.

En la tabla VII se dan los datos numéricos obtenidos en la descongelación de una disolución de OHNa al 14 %, y en la tabla VIII los de una disolución al 8 %. Con estos datos se construyen las curvas representadas en las figuras 7 y 8, respectivamente.

TABLA VII

## DESCONGELACION DE UNA SOL. DE OHNa AL 14 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 19,19	25	— 5,90
2	18,75	26	5,31
3	18,32	27	4,79
4	17,90	28	4,25
5	17,50	29	3,78
6	17,10	30	3,30
7	16,73	31	2,87
8	16,35	32	2,43
9	15,95	33	2,03
10	15,55	34	1,66
11	15,14	35	1,30
12	14,72	36	0,94
13	14,28	37	0,60
14	13,73	38	0,29
15	13,10	39	+ 0,02
16	12,30	40	0,32
17	11,50	41	0,60
18	10,72	42	0,88
19	9,95	43	1,13
20	9,20	44	1,40
21	8,48	45	1,62
22	7,79	46	1,86
23	7,12	47	2,08
24	6,50	48	2,29

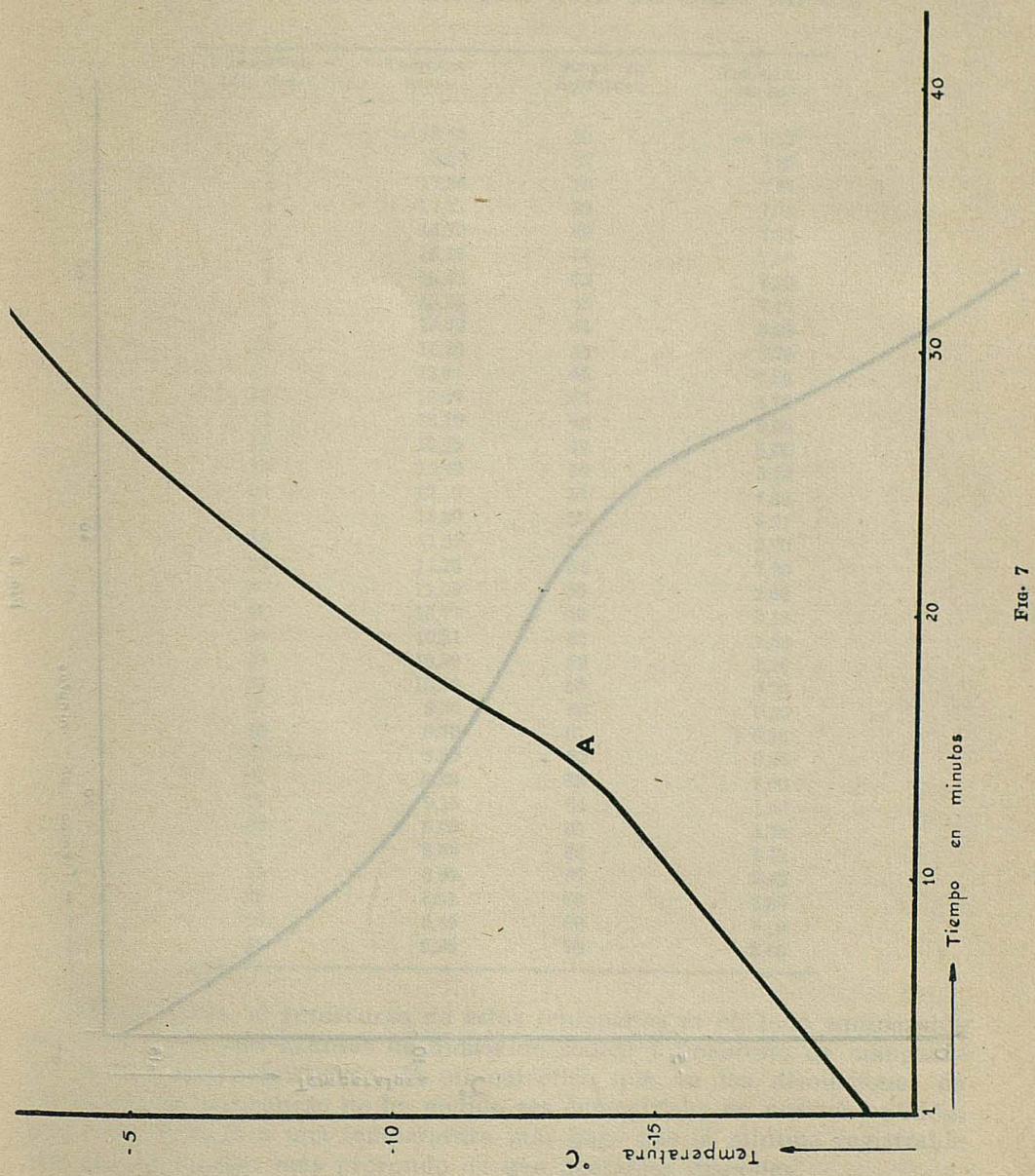


FIG. 7

FIG. 8

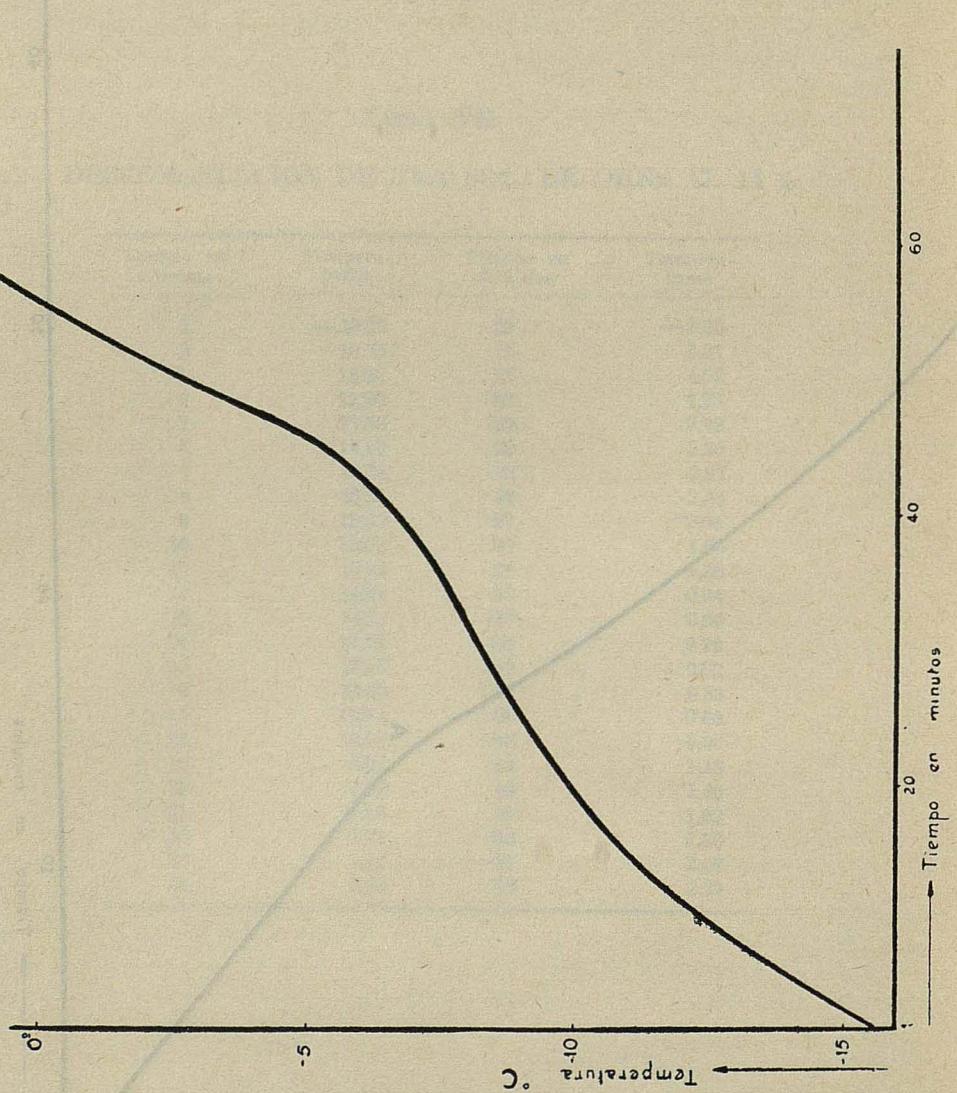


FIG. 8

TABLA VIII  
DESCONGELACION DE UNA SOL. DE OHNa AL 8 %

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 19,15	36	— 8,12
2	18,50	37	7,99
3	17,86	38	7,87
4	17,27	39	7,73
5	16,70	40	7,61
6	16,15	41	7,59
7	15,62	42	7,32
8	15,15	43	7,17
9	14,70	44	6,99
10	14,26	45	6,79
11	13,84	46	6,52
12	13,47	47	6,30
13	13,10	48	5,98
14	12,73	49	5,60
15	12,42	50	5,13
16	12,10	51	4,66
17	11,80	52	4,21
18	11,52	53	3,70
19	11,26	54	3,20
20	11,00	55	2,68
21	10,77	56	2,18
22	10,51	57	1,68
23	10,30	58	1,20
24	10,10	59	0,70
25	9,90	60	0,30
26	9,70	61	+ 0,16
27	9,50	62	0,60
28	9,32	63	1,00
29	9,15	64	1,40
30	9,00	65	1,78
31	8,83	66	2,11
32	8,69	67	2,49
33	8,51	68	2,80
34	8,40	69	3,10
35	8,26	70	3,40

Como vemos, el transcurso de estos fenómenos es en todo equiparable en las disoluciones acuosas de hidróxido sódico y tiosulfato de manganeso, menos en la existencia de un eutéctico que en las disoluciones de tiosulfato de manganeso no ha podido ser demostrado, en nuestra opinión, por estar situado a una temperatura más baja que la mínima registrable con el termómetro más profundo de que podíamos disponer.

Sin embargo, la similitud de todo el resto de la gráfica del hidróxido de sodio con las de tiosulfato de manganeso nos dió, ya que no la seguridad absoluta de que existiese un hidrato estable en estado sólido (que solo

fijando la situación del eutéctico hubiésemos adquirido), cuando menos una razonable esperanza de que tal cosa sucedía, lo que nos animó a proseguir nuestros intentos de encontrar el modo de obtener la sal cristalizada.

Estos indicios de existencia de un hidrato estable se limitan a la zona de temperaturas en que se ha operado al trazar las curvas, es decir, a temperaturas por debajo del cero de la escala centígrada. Como, además, en los ensayos anteriormente realizados a temperatura ambiente no habíamos conseguido preparar ni trazas del producto buscado, fué en esta zona de temperaturas más bajas del cero Celsius donde reanudamos nuestros ensayos.

## SEGUNDA PARTE

## 1. — ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN CON EMPLEO DE REFRIGERACIÓN

Los primeros ensayos fueron orientados a investigar la posibilidad de retirar hielo de los congelados, procedentes del enfriamiento de disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso, mediante el empleo de algún agente deshidratante que no alterase el compuesto. A tal efecto, se utilizó alcohol y mezclas alcohol-éter.

Con el alcohol operamos del modo siguiente:

Una disolución de tiosulfato de manganeso (1,57 N) se congeló poniéndola en un vaso de precipitados de 50 c. c., que estaba rodeado, casi hasta su borde superior, de nieve carbónica. Cuando toda la disolución hubo solidificado se añadieron 4 c. c. de alcohol, removiendo el sólido con una varilla de vidrio para facilitar la mezcla. Al cabo de algunos minutos se dejó reposar y, finalmente, se separó el líquido alcohólico del congelado, succionando suavemente con una pipeta de orificio muy estrecho. El líquido alcohólico extraído decoloraba la disolución de yodo sin adquirir reacción ácida, lo que indicaba la presencia de tiosulfato disuelto. Resultaba, pues, que operando de este modo retirábamos agua del congelado, pero también tiosulfato de manganeso, contrariamente a nuestros propósitos.

1 Sin embargo, proseguimos la adición de alcohol en porciones de 4 c.c., retirándolas luego del modo dicho. A la cuarta adición se disolvió todo el congelado.

Este ensayo y el hecho de que en las adiciones de alcohol a las disoluciones de tiosulfato de manganeso hechas a la temperatura ordinaria no se observó formación de capa, abogan por la hipótesis de que el compuesto tiene alguna solubilidad en alcohol acuoso.

Por este motivo, se investigó la posibilidad de retirar agua de los congelados empleando mezclas alcohol-éter, operando del siguiente modo:

En un vaso de precipitados rodeado de nieve carbónica, pusimos 10 c. c. de una disolución 1,5 N de tiosulfato de manganeso. Cuando, pasados unos minutos, se congeló toda la disolución, añadimos 10 c. c. de una mezcla de alcohol y éter (1:2), agitamos y al cabo de unos minutos

retiramos el líquido con una pipeta y añadimos otros 10 c. c. de la mezcla deshidratante. La operación se repitió seis veces, pudiendo ser comprobado que, conforme aumenta el orden de la adición, el congelado va perdiendo consistencia, transformándose al final en una especie de gelatina que sube uniformemente por la pipeta, por lo que no resulta posible continuar los tratamientos, puesto que no se puede separar el líquido añadido.

Las seis muestras de alcohol-éter sacadas después del tratamiento fueron recogidas por separado, en tubos de ensayo, comprobando posteriormente su comportamiento frente a una disolución de yodo.

Todas las muestras decoloran yodo, *en cantidad creciente de la primera a la sexta*; esta última decolora unas siete gotas de la disolución 0,1 N de yodo, por lo que, evidentemente, *la mayor parte de la cantidad de tiosulfato de manganeso contenida en los 10 c. c. de la disolución de partida, permanece en la gelatina formada después del sexto tratamiento*. Efectivamente, una parte de esta masa gelatinosa tratada con agua destilada, se disuelve dando una disolución un poco opalina y decolora la disolución de yodo en gran cantidad.

Como quiera que estos tratamientos tampoco conducían al resultado deseado, se ensayó realizar enfriando con nieve carbónica, experiencias análogas a las llevadas a temperatura ambiente, empleando como precipitantes alcohol y mezclas alcohol-éter y alcohol-acetona, para comparar el efecto de las temperaturas bajas sobre sistemas cuyo comportamiento ya nos era conocido a temperatura ordinaria, y tratar de deducir así alguna conclusión sobre la zona de estabilidad del compuesto buscado.

## 2. — EXPERIENCIAS CON ALCOHOL

Se trataron cantidades de disoluciones de tiosulfato de manganeso (aproximadamente 2 N) con cantidades de alcohol, variables desde una a diez veces el volumen de la disolución de tiosulfato.

La adición de alcohol se hacía a la temperatura ordinaria sobre la disolución de tiosulfato de manganeso contenida en un Erlenmeyer que se tapaba con un tapón de goma que ajustase bien y se introducía en un vaso Dewar, rodeándolo entonces de nieve carbónica y tapando el Dewar con un corcho, y, luego con una tapa metálica que podía roscarse a su estructura exterior, también metálica. De esta manera, la duración de la nieve carbónica (y por tanto, su acción refrigerante) se prolongaban el mayor tiempo posible.

Las precauciones adoptadas al tapar el matraz perfectamente, tenían por objeto asegurar un cierre del Erlenmeyer lo más hermético posible y nos fueron impuestas porque la presión de carbónico en el interior del Dewar, provocada por el buen cierre de la tapa metálica roscada, hacía que el anhídrido carbónico se introdujese en el líquido del matraz, donde solidificaba de nuevo en unos cristales blancos de aspecto coposo. Al sacar el matraz al exterior y dejarlo calentar a la temperatura ambiente se pro-

ducía un burbujeo y los cristales iban desapareciendo paulatinamente, conforme sublimaban a anhídrido carbónico gas.

El tiempo que los matraces eran mantenidos en la nieve carbónica (con la que se conseguía una temperatura inferior a — 33 grados centígrados, que era el límite mínimo del termómetro de que disponíamos) se hizo variar entre tres y setenta horas.

En todos los casos, y cualquiera que fuese la relación de volúmenes entre la disolución de tiosulfato de manganeso tomada y el alcohol añadido, los líquidos permanecieron transparentes y sin evidencia alguna de cristalización ni descomposición, durante todo el tiempo que fueron mantenidos a baja temperatura. Contrariamente, cuando se sacaban los matraces del Dewar y se dejaban calentar a la temperatura ambiente, llegaba un momento en que el líquido se tornaba opalino, y al cabo de un tiempo, variable según las proporciones de mezcla, aparecía un franco precipitado que, analizado, resultaba ser invariablemente de azufre y sulfito de manganeso.

*El tiempo que tardaba en aparecer este precipitado era tanto más corto cuanto menor era el cociente*

*Volumen de tiosulfato tomado*

*Volumen de alcohol añadido*

*Por el contrario, la temperatura para la cual comenzaba la opalinización de la disolución acuualcohólica, no era dependiente de esta relación y, en primera aproximación, esto sucedía en el momento que se rebasaban en algunos grados los cero centígrados.*

Resumiendo las observaciones hechas en estos ensayos, tenemos que cuando las disoluciones tratadas por cantidades variables de alcohol se mantenían a temperaturas bajas durante tiempos de hasta tres días, no había cristalización ni descomposición, mientras que se producía una descomposición, con separación de azufre y sulfito de manganeso, cuando se dejaban calentar los líquidos por encima de los cero grados.

Esto podía achacarse a que en los ensayos de cristalización a temperaturas bajas tenía lugar algún fenómeno de subenfriamiento (ya que al introducir los matraces en nieve carbónica el enfriamiento era muy rápido) que impedía la formación de gérmenes de cristalización, mientras que, al dejar calentar la disolución, estos gérmenes tenían posibilidad de formarse, pero al estar en una zona de temperaturas en que el tiosulfato de manganeso no era estable, se producía su inmediata descomposición.

Consecuencia de estas ideas fueron las siguientes experiencias: Un volumen de disolución de tiosulfato de manganeso se trató con seis volúmenes de alcohol de 96 grados, agitando para facilitar la mezcla. Se dejó estar a la temperatura ambiente hasta que, al cabo de un corto tiempo, la disolución comenzó a opalinizar, y en este momento se introdujo en el Dewar rodeando el matraz de nieve carbónica y manteniéndolo allí por espacio de tres horas.

Al cabo de este tiempo sacamos el matraz, comprobando que la opali-

nidad había desaparecido y que en el fondo del matraz había un tenue polvillo en muy poca cantidad. Dejamos calentar y la opalinización se repitió, terminando en franco precipitado. El análisis demostró que este precipitado era, nuevamente, de sulfito de manganeso.

Con esto quedaba demostrado que no eran fenómenos de subenfriamiento ni de imposibilidad de formación de gérmenes los que impedían la cristalización, *sino que el tiosulfato de manganeso se descomponía en este medio alcohólico cuando se rebasaba una determinada temperatura.*

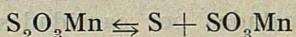
Procedimos ahora a repetir esta última experiencia, pero añadiendo el alcohol calentado a 60 grados centígrados sobre el tiosulfato de manganeso, tapando el matraz e introduciéndolo seguidamente en nieve carbónica. La temperatura del líquido tarda unos cinco minutos en descender por debajo de cero grados.

Al cabo de una hora hay en el fondo un polvillo tenue, pero en mayor cantidad que el obtenido en la experiencia anterior, y que es también de sulfito de manganeso.

Todavía hicimos la experiencia de añadir el alcohol calentado a 60 grados y dejar estar durante media hora al ambiente. Al cabo de este tiempo se ha depositado en el fondo del vaso un precipitado en cantidad mucho mayor que el obtenido en las dos pruebas anteriores, y que es también sulfito de manganeso.

Estos últimos ensayos que venimos reseñando se explicaron del modo siguiente:

En los medios alcohólicos en que trabajamos, los productos de descomposición del tiosulfato de manganeso según el equilibrio



son insolubles y se separan rápidamente, desplazándose el equilibrio hacia la derecha. Esto, que sucede con cierta lentitud a la temperatura ordinaria, transcurre con mucha mayor velocidad a 60 grados y es evitado casi por completo a la temperatura que suministra la nieve carbónica, de modo que si una disolución de tiosulfato de manganeso a la que se ha añadido 5-8 veces su volumen de alcohol de 96 grados y dejado estar a la temperatura ambiente, se filtra, y la solución clara que sale del embudo gotea sobre un matraz contenido en un baño de nieve carbónica, la descomposición no progresará, pudiendo mantenerse la disolución completamente transparente todo el tiempo que se quiera, sin más que mantener la temperatura baja.

Y esto sucede cualquiera que sea el tiempo que la disolución haya sido mantenida en caliente y cualquiera que sea la concentración de tiosulfato de manganeso que quede.

Esta descomposición se puede observar también en las disoluciones acuosas cuando se conservan a la temperatura ambiente, pero, naturalmente, transcurre con menor velocidad, lo cual es debido a que el sulfito de manganeso, aunque poco soluble en agua, lo es más que en el alcohol o

medios acuoalcohólicos, con lo que el equilibrio en las disoluciones acuosas se desplaza más lentamente, ya que los productos de descomposición permanecen más tiempo sin ser eliminados del medio.

Esto último puede comprobarse preparando sulfito de manganeso por adición de una disolución de sulfito sódico a otra de sulfato de manganeso; se produce un precipitado de sulfito de manganeso que se filtra y lava varias veces con agua destilada. Una parte de él se agita con 5 c. c. de agua destilada y, al cabo de unos minutos, se filtra de nuevo. La disolución transparente que pasa está saturada de sulfito de manganeso. Si a esta disolución añadimos cinco veces su volumen de alcohol de 96 grados, al cabo de unas horas presenta un pequeño precipitado de sulfito de manganeso.

Estas observaciones se aprovecharon para conservar las disoluciones acuosas de tiosulfato. Estas disoluciones se descomponían con velocidad apreciable, por lo que tenían que ser filtradas, cada vez que iban a emplearse, para librarse del precipitado que aparecía invariablemente. En ocasiones, al cabo de una semana de preparada y filtrada la disolución estaba ya muy estropeada y presentaba precipitados de color pardo rojizo y un sedimento blanco adherido a las paredes del matraz donde se guardaba. Manteniendo las disoluciones en ambientes más fríos, concretamente, sin que la temperatura pasase de 5 grados centígrados, se disminuyó mucho la descomposición, de modo que las soluciones permanecen dos o tres meses sin que la descomposición llegue a ser tan grande como en unos días a la temperatura ambiente y, desde luego, sin que aparezcan esas masas rojizas debidas a productos de oxidación del manganeso (II).

*Conjugando la refrigeración con la conservación de las disoluciones en recipientes pequeños, casi totalmente llenos y perfectamente tapados (con lo que muy poco aire está en contacto con la disolución) se consiguen resultados todavía mejores.*

### 3.— SOLUBILIDAD EN ALCOHOL

Otra consecuencia que se deduce de las pruebas anteriores y de las análogas hechas a temperatura ordinaria es, como ya hemos señalado, que el tiosulfato de manganeso deberá tener alguna solubilidad en los líquidos acuoalcohólicos con los que hemos trabajado.

Con objeto de comprobar esta deducción hicimos las experiencias que detallamos a continuación.

2,60 grs. de tiosulfato de calcio  $S_2O_3Ca \cdot 6H_2O$ , y 1,51 grs. de sulfato de manganeso anhídro  $SO_4Mn$ , se ponen en un mortero de vidrio y añadimos luego mezclas de agua y alcohol de 96 grados que contienen 1, 2, 3 y 4 c. c. de agua y 15 c. c. de alcohol de 96. En todos los casos los productos sólidos se trituran en el mortero con agitación constante durante media hora. Una vez que ha transcurrido este tiempo, se filtra para separar el sólido que no ha reaccionado y se toman con una pipeta 2 c. c. de

la disolución transparente que pasa, y se ponen en un vaso de precipitados. Añadimos una cantidad en exceso de una disolución de yodo de normalidad conocida y se valora por retroceso con disolución de tiosulfato sódico y engrudo de almidón como indicador. La disolución de yodo empleada es 0,0984 N y la de tiosulfato sódico 0,1074 N.

En la tabla IX damos los resultados de las experiencias.

TABLA IX

SOLUBILIDAD DEL TIOSULFATO DE MANGANESO  
EN LIQUIDOS ALCOHOLICOS

$S_2O_3 \cdot Ca \cdot 6H_2O$	Cantidad tomada	SO <sub>4</sub> Mn	Composición del líquido extractor c. c.	Tomado para valorar	I <sub>2</sub> añadido
2,60		1,51	1 H <sub>2</sub> O + 15 alc.	2	20
2,60		1,51	2 + 15	2	20
2,60		1,51	3 + 15	2	20
2,60		1,51	4 + 15	2	20
$S_2O_3 \cdot Na_2$ gastado	Normalidad de la disolución alcohólica		Contenido de 1 c. c.	Total extraído en gramos	
12,61	0,3075		0,035 gr.	0,56	
11,26	0,3793		0,043	0,73	
7,90	0,5604		0,063	1,13	
7,91	0,5604		0,063	1,13	

En las dos últimas pruebas se extrae la misma cantidad de tiosulfato de manganeso, a pesar de que el grado alcohólico del líquido extractor desciende desde 80 hasta 76 grados aproximadamente. Por ello, aceptamos que éste es el máximo extraíble en las condiciones de la experiencia.

Vemos, pues, que hemos preparado una disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso a partir de dos productos sólidos. Esto demuestra que existe una cierta solubilidad de las sales sólidas empleadas en la disolución acuоalcohólica empleada. Al encontrarse en ella los iones de los dos compuestos de partida tenemos un par salino y, como consecuencia de esto, se separa SO<sub>4</sub> Ca . 2H<sub>2</sub>O, que es la sal más insoluble en el medio de reacción, quedando en la disolución tiosulfato de manganeso, por tratarse de un compuesto soluble.

## 4. — EXPERIENCIAS CON ÉTER

Sobre pruebas como la reseñada en la tabla IX con el número 3, que nos da una disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso (en alcohol de 80 grados) que contiene 1,13 grs. de la sal en unos 10 c. c. de líquido alcohólico, hicimos una serie de experiencias añadiendo cantidades variables de éter y manteniendo los líquidos en matraces que se introducían en un vaso Dewar y se rodeaban de nieve carbónica.

Al añadirse el éter se producía un desmezcle con separación de dos fases líquidas.

La capa inferior se congela al cabo de unos minutos de introducir el matraz en nieve carbónica y permanece sólida todo el tiempo que se mantiene la refrigeración. Al sacar el matraz y dejar calentar se producía una descongelación, con lo que la capa inferior recobraba su consistencia aceitosa y se descomponía al cabo de algunas horas. De aquí, que este modo de operar tampoco aportase una solución al problema, ya que al congelarse la capa inferior se reduce la posibilidad de cristalización al estabilizarse el sistema por la solidificación que tiene lugar, y si dejamos calentar se produce una descomposición más o menos rápida, como ya anteriormente hemos tenido oportunidad de comprobar.

#### 5.— EXPERIENCIAS CON ACETONA

Si añadimos acetona sobre una disolución de tiosulfato de manganeso se produce un enturbiamiento y, a continuación, una separación de fases. Si ahora introducimos los tubos de ensayo en nieve carbónica se produce —igual que acabamos de ver en el caso del éter— una congelación de la capa aceitosa, que se fluidifica de nuevo al calentarse. Por las mismas razones que en el caso del éter, no hay posibilidad de conseguir resultados satisfactorios.

Las pruebas de adición de tiosulfato de manganeso **sobre** acetona, que ya habían sido hechas a la temperatura ambiente, se repitieron ahora empleando acetona enfriada con nieve carbónica. Se obtenían unos aceites más viscosos que los formados procediendo a la inversa, pero todavía bastante fluidos.

También se hicieron pruebas análogas vertiendo sobre acetona, refrigerada con nieve carbónica, una disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso. Esta disolución alcohólica se hizo vertiendo **sobre** 2 c. c. de solución acuosa de tiosulfato de manganeso, 5 c. c. de alcohol de 96 grados, de uno en uno y agitando. Esta disolución se vierte sobre la acetona, con lo que se obtiene un producto sólido y amorfo que, si se decanta la acetona y se añaden unos centímetros cúbicos de agua destilada, se disuelve totalmente dando una disolución transparente.

Repetimos la prueba con idénticos resultados. Decantamos la acetona y el sólido se dejó calentar. Al cabo de algunos minutos el sólido se va transformando en un aceite poco fluido que, al ser tratado por agua, ya no se disuelve bien, pues queda un líquido turbio. Con esto queda nuevamente de manifiesto la descomposición que lleva consigo la elevación de temperatura.

Como estos últimos resultados nos han llevado a la obtención de un producto que, si bien amorfo, da soluciones transparentes con agua destilada, mientras no se deja calentar, decidimos profundizar algo más en la acción de la acetona sobre las disoluciones de tiosulfato de manganeso cuando se opera a bajas temperaturas.

Siempre que a una disolución acuosa de tiosulfato de manganeso añadimos acetona, se produce un desmezcle de fases líquidas. Ahora investi-

gamos lo que sucede si la capa inferior, aceitosa, la tratamos con una nueva cantidad de acetona, una vez separada la capa superior resultante del primer tratamiento. Al hacer esto vemos que la capa inferior disminuye de volumen y que, repitiendo los tratamientos con acetona, llega un momento que cesa esta acción, es decir, *el volumen de la capa inferior se mantiene constante entre dos tratamientos consecutivos*.

Además, pudo comprobarse que la capa superior no contiene NADA de tiosulfato de manganeso, ya que una sola gota de disolución 0,1 N de yodo, añadida a 1 c. c. de esta capa superior tomado con una pipeta, basta para que adquiera un tenue color amarillo. Esto, unido al hecho de que disminuya el volumen de la capa inferior en dos tratamientos consecutivos, indica que *la acción de la acetona sobre la disolución acuosa de tiosulfato de manganeso es meramente deshidratante*.

El número de tratamientos necesarios para conseguir el cese de la acción deshidratante de la acetona, varía con la concentración acuosa de tiosulfato de manganeso de que partimos y de la cantidad de acetona empleada en los tratamientos. La capa inferior, después del último tratamiento con acetona, tiene todavía consistencia de líquido (aunque mucho más viscoso que al principio) y vista al microscopio pueden observarse unas gotas, con algo de producto sólido de aspecto sucio.

Con objeto de fijar un poco más este punto en que la acetona pierde su acción deshidratante, hicimos las experiencias siguientes:

Tomamos en un tubo de ensayo 2 c. c. de disolución acuosa de tiosulfato de manganeso, y añadimos 4 c. c. de acetona anhidra, agitando fuertemente y dejando reposar durante diez minutos para que las dos capas se separasen lo más completamente posible. Conseguido esto, retiramos la capa superior con una pipeta y añadimos otros 4 c. c. de acetona, repitiendo todos las operaciones como la vez anterior. Se hicieron de manera análoga un tercero y un cuarto tratamiento. Después de este último no se aprecia ninguna disminución del volumen de la capa inferior, por lo que los tratamientos se dan por terminados.

La capa inferior del último tratamiento se trata ahora con 10 c. c. de alcohol de 95 grados. Agitamos y el producto se disuelve en el alcohol, dando una disolución homogénea y solo un poco opalina, pero al cabo de dos o tres minutos se produce una precipitación voluminosa de un producto blanco que, analizado, resulta ser sulfito de manganeso. Como vemos, la acción de la acetona tiene una limitación en el momento que la capa inferior no disminuye de volumen, y por este motivo hemos probado a tratar con alcohol, en vista de que, según anteriores ensayos, es un disolvente del tiosulfato de manganeso. Efectivamente, se ha producido la disolución, pero seguida de una precipitación de sulfito, hecho este último que es perfectamente explicable, ya que hemos operado a temperatura ambiente.

Por esta causa, repetimos el ensayo trabajando con todos los productos enfriados a — 10 grados, con una mezcla frigorífica de hielo y sal.

Separada la capa superior resultante del cuarto tratamiento, se añaden

10 c. c. de alcohol y se agita fuertemente. Con esto se obtiene una disolución alcohólica homogénea que se pasa a un matraz de 50 c. c. que se había tenido preparado en un baño de hielo y sal, de modo que también está enfriado a — 10 grados.

Ahora añadimos a esta disolución alcohólica contenida en el matraz, 25 c. c. de acetona anhidra. Esta adición no da lugar a la formación de capa, sino que queda un líquido homogéneo que se mantiene a baja temperatura durante varias horas sin ninguna modificación.

Si sacamos el matraz del baño refrigerante y dejamos que el líquido se vaya calentando, se forma un precipitado que resulta ser de azufre y sulfito de manganeso.

Añadiendo cantidades de acetona de hasta diez volúmenes por cada uno de disolución alcohólica, se obtuvieron los mismos resultados.

#### 6. — CRISTALIZACIÓN DEL COMPUESTO

En vista de que la acetona no obra como precipitante de estas disoluciones alcohólicas, decidimos ensayar el efecto del éter sobre ellas.

A tal fin, tratamos 2 c. c. de disolución acuosa de tiosulfato de manganeso (aproximadamente 2,2 N) con 4 c. c. de acetona, separando la capa superior y repitiendo el tratamiento hasta cuatro veces, operando con todos los líquidos a — 10 grados, del modo que acabamos de describir.

La capa inferior resultante del último tratamiento se disolvió en 10 c. c. de alcohol de 95 grados y agitamos para homogeneizar la disolución. Esta disolución la dividimos en dos partes iguales en dos tubos de ensayo que se ponen en un baño de hielo y sal, y añadimos a uno de ellos un volumen de éter igual que el de la disolución alcohólica que contiene, y el otro 1,5 veces su volumen. *Al hacer las adiciones de éter y agitar el tubo para que los líquidos se mezclen bien, queda un líquido lechoso.* Los dos tubos de ensayo se meten en el baño de hielo y sal y se dejan estar por espacio de unas dos horas.

Durante ese tiempo ocurren los siguientes fenómenos: *El líquido lechoso va aclarando lentamente de arriba hacia abajo y este aclaramiento tiene como consecuencia la separación, en el fondo del tubo, de un aceite muy viscoso.* Esto sucede en la primera media hora, sin que la capa superior quede transparente, sino que continúa turbia. De esta capa superior, al cabo de una hora *comienzan a separarse unos cristales aciculares muy blancos y bien formados, que en muchos casos se agrupan en forma de estrella a partir de un centro, en todas direcciones.* La cantidad de cristales es mayor en el tubo tratado con 1,5 veces su volumen de éter, que en el otro, sometido a una menor cantidad de precipitante.

#### 7. — IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA

Una muestra de estos cristales, tomada con una cucharilla de porcelana, se pone rápidamente en contacto con agua destilada en un tubo de

ensayos. Los cristales se disuelven instantáneamente dando una disolución transparente. El líquido lo dividimos en dos partes.

A una de ellas añadimos disolución de yodo, advirtiendo que se decolora fácilmente y en bastante cantidad. La reacción del medio, investigada con papel indicador Universal, resulta ser neutra. *Esta reacción es característica del ion tiosulfato.*

Si a la otra parte de la disolución acuosa de los cristales añadimos amoniaco diluido, se forma un precipitado blanco que se va volviendo marrón. Filtramos, y el residuo sólido, después de lavado con agua amoniaca, lo pasamos a un tubo de ensayos y añadimos ácido nítrico concentrado, con lo que se disuelve; si ahora echamos un poco de peróxido de plomo  $PbO_2$  y calentamos a ebullición, cuando se deja enfriar y el óxido de plomo se deposita, queda un líquido transparente de color violeta intenso. *La reacción es la característica de los compuestos de manganeso.*

El líquido amoniaca, del que habíamos separado por filtración el producto marrón, se acidula ahora con ácido clorhídrico hasta que queda fuertemente ácido. Sin necesidad de calentar aparece ya una opalinidad que va avanzando rápidamente y que, calentando a ebullición, se resuelve en un franco precipitado de color amarillo. Separado por filtración, lavado con agua destilada, tratado con ácido nítrico concentrado a ebullición, se disuelve. Entonces lo pasamos a una cápsula de porcelana, y con poca llama calentamos para eliminar el exceso de nítrico, evaporando hasta pequeño volumen. Añadimos unos c. c. de agua destilada y un poco de solución de cloruro de bario. *Se produce un precipitado blanco de sulfato de bario.*

Como vemos, *el producto da todas las reacciones de los iones tiosulfato y manganeso.*

Los cristales del otro tubo se filtran por un embudo de placa filtrante Filt Rosicht del número 1, lavando dos veces con 5 c. c. de éter enfriado, después de lo cual el embudo de placa se introduce en un desecador donde se tiene durante toda la noche. Al día siguiente los cristales están de un color amarillento. Tratando con agua destilada, apenas se disuelven, y esta disolución acuosa decolora muy poco yodo, tomando reacción ácida, de donde se deduce que *el producto ha experimentado una modificación, descomponiéndose para dar azufre y sulfito de manganeso.*

Resumiendo, el método seguido para la preparación de los cristales, que acabamos de describir, es el siguiente:

Un determinado volumen de una disolución de tiosulfato de manganeso de concentración superior a 2 N, se trata con un volumen doble de acetona, se agita y se separa la capa superior con una pipeta, tan completamente como sea posible, repitiendo el tratamiento con acetona tantas veces como sea necesario, hasta conseguir que el volumen de la capa inferior permanezca constante. Separada la capa superior resultante en el último tratamiento, se añade a la inferior una cantidad de alcohol de 95 grados, suficiente para disolverla completamente, y después se precipita con

éter empleando una o dos veces el volumen de la disolución alcohólica. Se produce el enturbiamiento, seguido de la lenta separación de una capa aceitosa, y al cabo de unas horas tiene lugar la cristalización.

Desde luego, todos los líquidos han de estar a una temperatura de — 10 grados y todo el trabajo ha de realizarse sin subir de esta temperatura, para lo cual debe trabajarse con los recipientes que se empleen rodeados por un baño refrigerante de hielo y sal.

Como ya hemos dicho, al añadir el éter para precipitar, se produce un enturbiamiento, quedando un líquido de aspecto lechoso, del cual se separa, al cabo de un rato, una capa aceitosa que con el tiempo va endureciendo y obscurciendo, mientras la superior va aclarando conforme separa los cristales aciculares mencionados.

#### 8. — DISTINCIÓN ENTRE LAS DOS CAPAS FORMADAS AL AÑADIR ÉTER

Con objeto de poder apreciar las diferencias existentes entre la capa superior, cuya evolución con el tiempo da lugar a la formación de agujas cristalinas, y la inferior, amorfa y de aspecto sucio, hicimos el siguiente ensayo:

Tratamos un volumen determinado de disolución de tiosulfato de manganeso, del modo que hemos descrito, hasta conseguir la disolución alcohólica, y añadimos a ésta un volumen doble de éter anhidro. Se produjo el enturbiamiento y al cabo de media hora se habían separado dos capas. Decantamos cuidadosamente la superior a un tubo de ensayos limpio y seco, que pusimos inmediatamente en un cristalizador en el que hay un baño de hielo y sal.

El tubo de ensayos que contiene la capa inferior se lava dos veces con éter enfriado y se escurren los líquidos de lavado. Ahora añadimos unos c. c. de agua destilada y agitamos; se observa una disolución parcial. Filtramos y en la disolución clara que pasa reconocemos los iones manganeso y tiosulfato con resultado positivo.

Como vemos, esta capa inferior que se separa en los tratamientos con éter contiene también tiosulfato de manganeso junto a otros productos insolubles que deben proceder de una descomposición parcial. Esta idea se avala por el hecho de que cuanto más viejas son las capas menos solubles resultan.

Como estas capas han sido precipitadas por el éter de una disolución alcohólica, pensamos que su solubilidad en alcohol podría añadir alguna prueba de las modificaciones que hubiesen podido experimentar. Así, sobre los tubos de ensayos que las contienen, una vez decantados los líquidos superiores que se dejan cristalizar aparte (también en hielo y sal), añadimos alcohol enfriado a — 10 grados y, sacándolas del baño de hielo y sal, agitamos energicamente. La solución en alcohol es sólo parcial y quedan muchos puntos oscuros que no se disuelven a pesar de añadir más alcohol y tener en frío por espacio de dos horas agitando a intervalos.

9. — FILTRACIÓN EN FRÍO

Esta disolución alcohólica debía ser filtrada para retirar esos productos insolubles, pero una vez más era necesario proceder a una temperatura de — 10 grados para evitar descomposición en el producto disuelto en el alcohol. Para esto empleamos el dispositivo esquematizado en la figura 9, que consta de un matraz de destilación, en cuyo interior se va a recoger en frío el líquido filtrado (para lo cual se rodea el matraz de hielo y sal) y del dispositivo de filtración propiamente dicho.

Este último es un cilindro de vidrio de la forma dibujada, que lleva un tapón de corcho en su parte inferior, por el que atraviesa el vástago de un embudo de placa filtrante. Este vástago sobresale lo suficiente para que se pueda introducir en otro tapón perforado, que se ajuste al cuello del matraz de destilación. El espacio comprendido entre el recipiente de vidrio y el embudo de placa filtrante se llena con capas alternativas, de abajo a arriba, de hielo finamente molido y sal común, con lo que se consigue que la temperatura durante la filtración sea tan baja como necesitamos para que no se produzcan alteraciones. El tubo lateral del matraz de destilación se une a una trompa de agua mediante un empalme de goma, y se filtra con una succión suave.

De este modo podemos eliminar el sólido no disuelto, y la disolución alcohólica transparente que pasa se recoge en el fondo del matraz. Terminada la filtración se quita el embudo, y el líquido filtrado se pasa a un tubo de ensayos que se introduce en un baño de hielo y sal. Añadimos un volumen de éter anhídrido doble del de la solución alcohólica y *se separa rápidamente una capa semisólida, y en el resto de la masa líquida aparecen al cabo de algún tiempo nuevas cantidades de agujas del mismo aspecto que las obtenidas en la primera cristalización.* Estas agujas dan todas las reacciones del tiosulfato y del manganeso que hemos visto daban las primeras.

La capa semisólida separada esta vez al añadir el éter es ya muy poco soluble en alcohol, y tratada del mismo modo que hemos hecho con la primera, ya no da cristales.

Como quiera que estos tratamientos sucesivos de las capas inferiores que se forman al añadir el éter para cristalizar, son muy engorrosos, intentamos evitar la formación de estas capas, fundándonos en que si un nuevo tratamiento de ellas con nuevas cantidades de alcohol daba lugar a nueva cristalización, aumentando la cantidad de alcohol añadida al principio, cabía la posibilidad de poder reunir en una sola las dos operaciones, con la consiguiente ganancia en tiempo y comodidad de trabajo.

Nosotros veíamos la formación de la capa como una consecuencia de que en la disolución alcohólica quedaban, junto a iones de tiosulfato y de manganeso librados de la corte de moléculas de agua que originariamente les rodeaba por efecto de los tratamientos con acetona, otros rodeados aún de una corte de moléculas de agua que impedía su agrupamiento en una red estable. Estos últimos, al añadir el éter daban lugar al aceite,

mientras los primeros cristalizaban en el seno de la disolución. Por tanto, disolviendo en más cantidad de alcohol cabía la esperanza de llegar a retirar de todos los iones esta corte de moléculas de agua que daba lugar a los aceites, que de otro modo deben tratarse dos veces de la manera que hemos dicho.

Esto fué ensayado sin resultado positivo, por lo que debe admitirse que desde el primer tratamiento con éter, separación de la capa, disolución de ésta en más alcohol, filtración en frío y nuevo tratamiento con éter, hay

Esto fué ensayado sin resultado positivo, por lo que se debe admitirse que desde el primer tratamiento con éter, separación de la capa, disolución de ésta en más alcohol, filtración en frío y nuevo tratamiento con éter, hay una segregación de agua que no puede lograrse tratando una vez con doble cantidad de alcohol.

Para hacer las experiencias anteriores, las dos capas que se forman al añadir el éter se separaron decantando los líquidos superiores a otros tubos de ensayos enfriados con hielo y sal a — 10 grados, y se dejaron estar. Al

cabo de algún tiempo aparecieron cristales que fueron creciendo. Como antes de la cristalización habíamos separado las capas, estos cristales no tienen impurezas apreciables a simple vista y son agujas blancas perfectamente formadas. Estos cristales se filtraron con ayuda del aparato de la figura 9 y se lavaron varias veces con éter enfriado, dejándolos escurrir a la trompa. (Cuando se trata de recoger cristales y no interesa el líquido que pasa, en el aparato de filtración se puede suprimir la refrigeración del matraz de destilación).

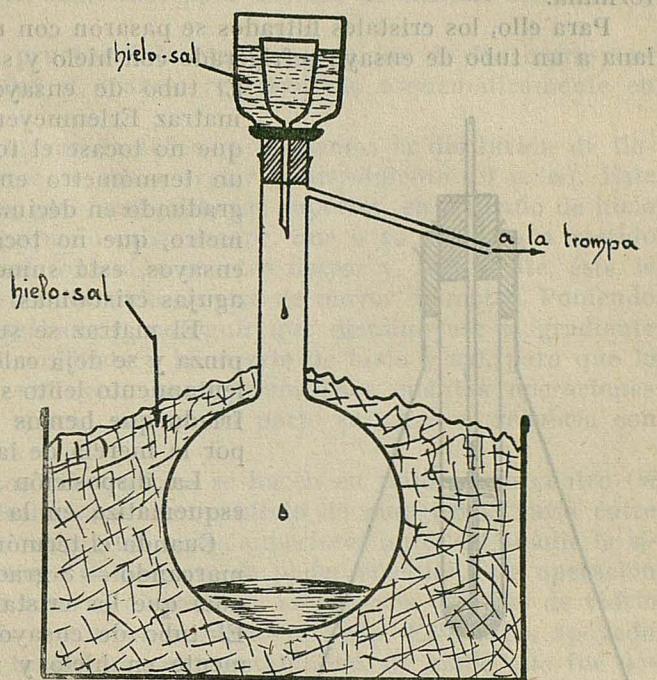


FIG. 9

## 10. — DETERMINACIÓN APROXIMADA DEL PUNTO DE DESCOMPOSICIÓN

Como ya hemos dicho, los cristales obtenidos funden con descomposición cuando se les saca del baño refrigerante. Si habíamos de operar con ellos, interesaba fijar, cuando menos aproximadamente, la temperatura a que tiene lugar esta descomposición, con objeto de situarnos en condiciones tales que no fuese de temer una alteración del producto en las operaciones preparatorias de los análisis que debíamos hacer para fijar la fórmula.

Para ello, los cristales filtrados se pasaron con una cucharilla de porcelana a un tubo de ensayo refrigerado con hielo y sal y añadimos éter frío.

El tubo de ensayos se introdujo en un matraz Erlenmeyer de 250 c. c., de modo que no tocase el fondo, y fué provisto con un termómetro entre — 33 y 25 grados, graduado en décimas. La cubeta del termómetro, que no toca el fondo del tubo de ensayos, está sumergida en una masa de agujas cristalinas.

El matraz se sujetó en el aire con una pinza y se dejó calentar lentamente. El calentamiento lento se facilita con el éter enfriado que hemos añadido a los cristales, por la inercia de la masa líquida fría.

La disposición que hemos descrito se esquematiza en la figura 10.

Cuando el termómetro, que ha empezado marcando — 8 grados llega a 12 grados, se nota que los cristales comienzan a fundir. El tubo de ensayos se introduce rápidamente en hielo y sal, con lo que la descomposición no progresó.

*De esta experiencia podemos deducir que el punto de descomposición del producto está cercano a 12 grados centígrados.*

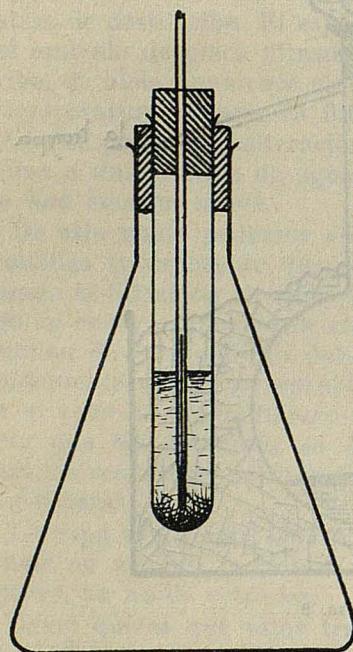


FIG. 10

## 11. — PERFECCIONAMIENTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

El método que hasta ahora hemos empleado para preparar el compuesto que da las reacciones cualitativas que deben ser exigidas a un tirosulfato de manganeso, suministra pequeñas cantidades del producto. El rendimiento de la preparación es muy bajo, ya que la separación del aceite disminuye la posibilidad de cristalización a una parte considerable de la

sal contenida en la muestra de disolución acuosa de que partimos. Un segundo tratamiento de este aceite aumenta la producción de cristales, pero aun así el rendimiento sigue siendo pequeño.

Se planteaba, pues, la necesidad de mejorar el rendimiento de la preparación, si era posible, junto con las condiciones de trabajo, ya que los tratamientos previos con acetona y la separación de las capas superiores con ayuda de pipetas, hacia que las experiencias resultasen sumamente incómodas, siendo además muy pequeña la cantidad de producto preparado, que no llegaba a ser suficiente para abordar el análisis cuantitativo de los cristales.

Resultado de varias pruebas infructuosas seguidas de las correspondientes modificaciones, fué el aparato representado esquemáticamente en la figura 11.

En un matraz Erlenmeyer de 100 c. c. poníamos la disolución de tiosulfato de manganeso que se iba a tratar (generalmente 10 c. c.). Este matraz estaba sumergido, casi hasta el borde superior, en un baño de hielo y sal contenido en un pequeño cristalizador, que a su vez estaba metido en un baño de hielo y sal contenido en otro mayor y, finalmente, éste se ponía en un baño de hielo contenido en otro de mayor diámetro. Poniendo hielo en este último deseábamos conseguir que disminuyese el gradiente de temperatura entre el ambiente y la mezcla de hielo y sal, para que la duración de ésta fuese suficiente para permitirnos cuantas operaciones fuesen precisas. Por el mismo motivo, la parte superior se recubría con una capa de hielo molido.

Como los tratamientos con acetona se hacen en número de cuatro (si la normalidad de las disoluciones de tiosulfato de manganeso varía entre 2 y 2,5 N), era necesario retirar las capas superiores antes de añadir la siguiente cantidad de acetona. Con objeto de poder efectuar esta operación sin tener que desmontar todo el dispositivo, empleamos un tubo de vidrio doblado en ángulo agudo y con un extremo estirado. Este tubo, apoyado en el borde del matraz, tenía una cierta estabilidad, de modo que fué posible medir la distancia a que debía ser cortado por su parte estirada para que quedase 1 mm. por encima del nivel del líquido cuando poníamos en el matraz 10 c. c. de disolución de tiosulfato de manganeso. El otro extremo, cortado a unos 2 cm. del codo, se empalmaba al tubo de succión de una trompa de agua, a través de un frasco intermedio. Así, mediante la succión, podía retirarse la capa superior acetónica que se recogía en el frasco intermedio, sin más que retirar el tapón del matraz, introducir el tubo acodado manteniendo el codo pegado al borde del matraz y abrir la llave de agua de la trompa. En el esquema de la figura 11 se representa precisamente este momento.

El corcho que tapaba el matraz estaba perforado y por esta perforación se hacía pasar la varilla de vidrio de un agitador mecánico, llegando hasta el fondo del matraz. Con este dispositivo de agitación se conseguía una mezcla más perfecta del tiosulfato de manganeso y la acetona, favoreciéndose la acción de ésta.

Al añadir la acetona enfriada a  $-10$  grados se ponía en marcha el agitador durante 15 minutos, y luego se dejaba reposar otros 15 minutos para que se separasen las capas, y después se succionaba el líquido acetónico como hemos dicho y se añadian otros 20 c. c. de acetona, repitiendo luego estas operaciones.

Una vez retirada la capa superior acetónica del último tratamiento se añadian 40-50 c. c. de alcohol enfriado a  $-10$  grados y se agitaba durante unos minutos para favorecer la disolución de la capa inferior. Des-

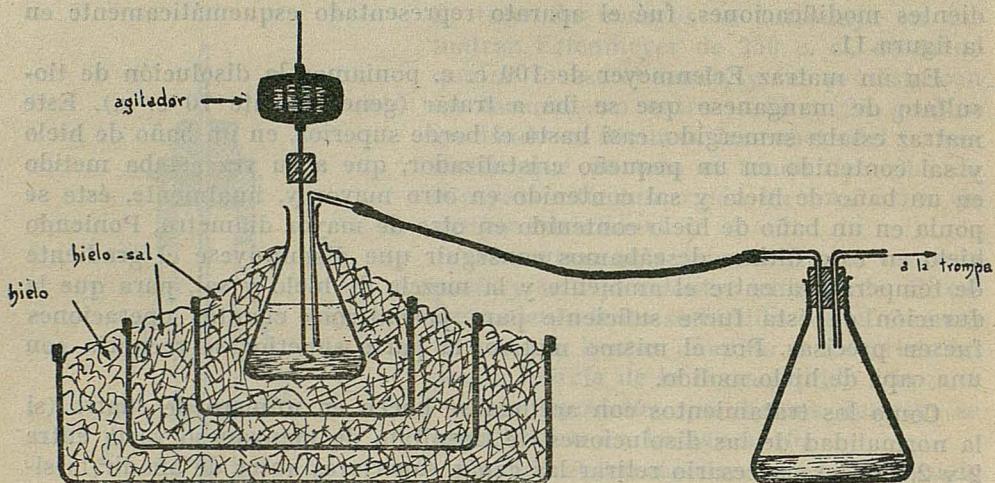


FIG. 11

pués se desconectaba el agitador, sacábamos el matraz y la disolución alcohólica (que caso de estar un poco turbia se filtra en frío con el aparato de la figura 9), se pasa a otro matraz de 100 c. c. que se había preparado en un cristalizador, rodeado de una mezcla refrigerante de hielo y sal. Des-  
pués se añadía su volumen de éter enfriado a  $-10$  grados, se agitaba con una varilla para conseguir la mezcla y se dejaba cristalizar.

De este modo se consiguió una mejora importante en la manera de operar, pues con mucha mayor comodidad se podían tratar mayores cantidades de disolución de tiosulfato de manganeso que con el método anteriormente empleado.

Pero la consecuencia más importante de la modificación fué que, debido a la acción más profunda de la acetona al emplear la agitación mecánica durante 15 minutos en cada tratamiento y sin interrumpir la refrigeración, se consiguió llevar la disolución de tiosulfato de manganeso a un grado de deshidratación tal, que la adición de éter a la disolución al-

cohólica del producto determinó la cristalización de todo el producto sin formación de capa.

Con ello quedaron mejorados los rendimientos, y un segundo tratamiento fué innecesario.

El producto obtenido, una vez filtrado en frío, se disolvía en agua dando una disolución transparente.

Todos los cristales obtenidos ahora eran agujas sueltas en lugar de las rosetas, pegadas a las paredes del tubo de ensayo, que antes habíamos obtenido. Esta diferencia estaba, sin duda, motivada por el hecho de que en los tratamientos en tubos de ensayo, sólo en unos pocos puntos de la masa líquida tenemos las condiciones necesarias para una correcta ordenación de los iones que puedan dar lugar a gérmenes que, al crecer, forman los cristales. Una vez formados estos gérmenes existe más facilidad para que la sal disuelta se deposite sobre ellos, dando lugar a radios en todas las direcciones.

Con el tratamiento nuevo, sin embargo, se consigue que en todo el líquido existan las condiciones precisas para una buena cristalización, por lo que se forman muchos más gérmenes que crecen sólo en dos direcciones formando agujas sueltas. Además, el que en todo el líquido existen buenas condiciones de cristalización queda comprobado por la no formación de aceite al añadir el éter.

*De las indudables ventajas que se derivan de esta nueva técnica procede el hecho de que, en lo sucesivo, fuese el procedimiento empleado y el que en definitiva recomendamos para la preparación de la sal cristalizada.*

## 12. — RECRYSTALIZACIÓN

Antes de abordar la determinación de la fórmula del producto obtenido tratamos de encontrar un medio de recristalizar el producto, con objeto de obtenerlo lo más puro posible.

Para ello, los cristales obtenidos se filtraron en frío, empleando el aparato de la figura 9, y los cristales se lavaron varias veces con éter anhidro a — 10 grados, pasándolos, con ayuda de una cucharilla de porcelana, a un matraz en el que se había puesto 40 c. c. de alcohol de 95 grados y que estaba refrigerado con hielo y sal. Se deja estar durante dos horas, agitando de vez en cuando con una varilla de vidrio para que los cristales se disuelvan, y pasado este tiempo se filtra la disolución alcohólica en frío (aparato de la figura 9) para separar el escaso sólido no disuelto, recogiendo en frío la disolución transparente que pasa. Esta disolución se pasa a un nuevo matraz enfriado y se cristaliza por adición de éter hasta enturbiamiento lechoso persistente. Al cabo de una o dos horas la cristalización del producto está prácticamente terminada.

Como el producto se descomponía muy cerca de los 12 grados, no era factible el empleo de los métodos corrientes para la toma de muestras.

Disolviendo el sólido en agua, sólo se podría determinar la relación de átomos de azufre a manganeso, pero no las moléculas de agua de cristalización, caso de que no se tratase de un producto anhidro, lo que impediría fijar con exactitud la especie química de que se tratase. Para evitar esta imprecisión empleamos el siguiente procedimiento:

A varios frascos de pesada se añadieron cantidades variables de agua destilada y, una vez tapados, se secaron exteriormente con papel de filtro (en el caso de que se hubieran humedecido) y se tuvieron en un desecador de cloruro cálcico por espacio de dos días.

Se preparó tiosulfato de manganeso, que se recristalizó, y estos cristales se filtraron en frío, lavándolos repetidas veces con éter anhidro a — 10 grados y, finalmente, escurriéndolos a la trompa.

Mientras se escurrián se tararon los frascos de pesadas, y nada más terminar esta operación se destaparon los frascos uno a uno, poniendo una muestra de los cristales con una cucharilla de porcelana e introduciéndolos en los frascos con una varilla de vidrio, *sin mojar la cucharilla ni la varilla y evitando la menor salpicadura*. Los frascos se taparon inmediatamente después de poner la muestra. Los cristales, cuya solubilidad en agua es elevada, se disolvían rápidamente, evitándose su descomposición.

Los pesafiltros se tararon a continuación y, por diferencia con la pesada anterior, conocíamos el peso de la muestra tomada. Las disoluciones contenidas en los pesafiltros se pasan a vasos de precipitados de 250 c. c., y el frasco de pesadas se lava repetidas veces con agua destilada, y los líquidos de lavado de cada frasco se reúnen en el correspondiente vaso de precipitados con la disolución que contenía el frasco.

De estas disoluciones acuosas se precipita el manganeso al estado de carbonato (7), y se filtra y lava el precipitado, que después se calcina a 1.000 grados en horno eléctrico, al estado de  $Mn_3O_4$ . Se pesa y se deduce la cantidad de manganeso multiplicando por 0,72027.

En los líquidos de filtración del carbonato de manganeso (a los que se incorporan las agua de loción del precipitado de carbonato de manganeso) se determina el azufre concentrando a pequeño volumen y añadiendo ácido nítrico fumante que oxida todo el azufre a sulfato. Se continúa hirviendo hasta eliminar el exceso de ácido nítrico, se diluye a 200-300 c. c. y se precipita el sulfato por adición de cloruro de bario, que se filtra, lava, calcina y pesa. Del sulfato de bario se deduce el azufre multiplicando por 0,13734.

En la tabla X de la página siguiente damos los datos numéricos y los resultados de los análisis.

### 13. — ANÁLISIS DE LOS CRISTALES

Sobre productos recristalizados, obtenidos como hemos descrito, se intentó hacer el análisis para determinar la fórmula del compuesto.

CRISTALIZACION DEL TIOSULFATO DE MANGANESO Y CARACTERISTICAS DE DISOLUCIONES

TABLA X  
ANALISIS DEL TIOSULFATO DE MANGANESO

Muestra n. <sup>o</sup>	Muestra grs.	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> grs.	SO <sub>4</sub> Ba	Mn %
frasco + agua + muestra	42.7005	crisol + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 12.8875	crisol + SO <sub>4</sub> Ba 13.3760	24,57
frasco + agua	42.3764	crisol 12.7890	crisol 12.7890	
muestra =	0.3241	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 0.0985	SO <sub>4</sub> Ba = 0.5870	
frasco + agua + muestra	43.8235	crisol + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 13.6072	crisol + SO <sub>4</sub> Ba 14.0009	24,90
frasco + agua	43.5621	crisol 13.5269	crisol 13.5269	
muestra =	0.2614	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 0.0803	SO <sub>4</sub> Ba = 0.4740	
frasco + agua + muestra	35.8340	crisol + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 13.5268	crisol + SO <sub>4</sub> Ba 14.0609	24,92
frasco + agua	35.4812	crisol 13.4206	crisol 13.4206	
muestra =	0.3528	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 0.1062	SO <sub>4</sub> Ba = 0.6403	

Resumiendo los resultados de los análisis de la Tabla X, tenemos:

	1	2	3	Promedio
Azufre:	24.57	24.90	24.92	24.79
Manganoso:	21.88	22.12	21.68	21.89

Los valores para azufre y manganoso que se deducen de la fórmula  $S_2O_3Mn \cdot 5H_2O$ , son los siguientes:

Azufre, 24,90 %

Manganoso, 21,78 %

en buena concordancia con los resultados, promedio de tres análisis que acabamos de dar.

#### DETERMINACION DEL PUNTO DE DESCOMPOSICION DEL SOLIDO

Como hemos dicho anteriormente, el tiosulfato de manganoso pentahidratado no es estable a la temperatura ambiente. Hemos visto, además (pág. 116), que su punto de descomposición está próximo a la temperatura de 12 grados centígrados.

Tratamos ahora de fijar este punto con más exactitud y, para ello, procedimos como sigue:

Cristalizamos tiosulfato de manganoso y para purificarlo lo sometimos a una recristalización del modo descrito en la pág. 119.

Los cristales aciculares así obtenidos se filtraron en frío con el aparato de la figura 9 y se lavaron varias veces con éter frío, escurriéndolos a la trompa.

Estos cristales se pasaron con una cucharilla de porcelana a un tubo de ensayos que estaba dentro de un frasco de paredes gruesas. El tubo de ensayos atravesaba por un orificio del tapón de goma del frasco, y el conjunto se rodeaba de nieve carbónica.

En definitiva la disposición es análoga a la empleada para el trazado de las curvas de enfriamiento de las disoluciones acuosas de tiosulfato de manganoso y de hidróxido sódico, que se representa en la figura 2, sin más diferencia que la sustitución de las disoluciones acuosas por los cristales de tiosulfato de manganoso pentahidratado, en el caso que ahora nos ocupa.

Cuando las columnas de ambos termómetros marcaban una temperatura suficientemente baja para garantizar la conservación del tiosulfato, se pusieron los cristales que habíamos preparado, se ajustaron los termómetros, y el frasco de vidrio se sacó de la nieve carbónica y se introdujo en el baño de agua de un termostato que ya anteriormente había sido regulado a una temperatura de  $18 \pm 0,25$  grados centígrados.

El termómetro de control dió una curva de calentamiento regular. De este modo pudimos asegurarnos de que no había ninguna causa accidental de error en el transcurso de la determinación.

Los valores numéricos de las lecturas en el termómetro en contacto con los cristales de tiosulfato de manganoso se dan en la tabla XI.

TABLA XI

## CALENTAMIENTO DEL TIOSULFATO DE MANGANESO CRISTALIZADO

Tiempo en minutos	Temperaturas	Tiempo en minutos	Temperaturas
1	— 17,40	33	— 12,61
2	13,40	34	12,69
3	9,80	35	12,75
4	6,85	36	12,82
5	4,30	37	12,90
6	2,15	38	12,95
7	0,30	39	13,00
8	+ 1,35	40	13,07
9	2,60	41	13,10
10	3,75	42	13,17
11	4,73	43	13,20
12	5,60	44	13,28
13	6,40	45	13,32
14	7,08	46	13,38
15	7,70	47	13,41
16	8,29	48	13,46
17	8,80	49	13,50
18	9,27	50	13,50
19	9,69	51	13,50
20	10,05	52	13,50
21	10,40	53	13,50
22	10,71	54	13,50
23	11,00	55	13,50
24	11,21	56	13,50
25	11,42	57	13,50
26	11,62	58	13,50
27	11,90	59	13,50
28	12,07	60	13,55
29	12,11	61	13,59
30	12,26	62	13,62
31	12,36	63	13,66
32	12,48	64	13,70
		65	13,75
		66	14,05

Con los valores numéricos de la tabla anterior se construye la curva representada en la figura 12. La curva muestra una parada a la temperatura de 13,50 grados. Este punto es el de transformación del tiosulfato de manganeso pentahidratado.

Con objeto de comprobar lo que sucede en la transformación, repetimos la determinación anterior, y cuando, después de la parada, la temperatura comienza a subir lentamente, añadimos 10 c. c. de agua destilada que se había tenido a una temperatura de unos 3 grados. El producto no se disuelve ya en agua destilada, y si filtramos la disolución y añadimos disolución de yodo, vemos que tiene muy pequeña capacidad para decolorarla

TABLA XI. - TABLA DE LOS TIEMPOS DE CIRCUITARIO DEL DESARROLLO DEL VITRINO DE UNA CÁPSULA DE DIFERENTES

## CIRCUITARIO DEL DESARROLLO DE UN VITRINO DE CRISTALIZADO

Temperatura en °C.	Tiempo en minutos	Temperatura en °C.	Tiempo en minutos	Temperatura en °C.	Tiempo en minutos
10,0	38	11,0	11,00	12,0	1,0
10,5	36	11,50	13,00	13,0	2,0
11,0	33	12,00	14,00	14,0	3,0
11,5	30	12,50	15,00	15,0	4,0
12,0	28	13,00	16,00	16,0	5,0
12,5	26	13,50	17,00	17,0	6,0
13,0	24	14,00	18,00	18,0	7,0
13,5	22	14,50	19,00	19,0	8,0
14,0	20	15,00	20,00	20,0	9,0
14,5	18	15,50	21,00	21,0	10,0
15,0	16	16,00	22,00	22,0	11,0
15,5	14	16,50	23,00	23,0	12,0
16,0	12	17,00	24,00	24,0	13,0
16,5	10	17,50	25,00	25,0	14,0
17,0	8	18,00	26,00	26,0	15,0
17,5	6	18,50	27,00	27,0	16,0
18,0	4	19,00	28,00	28,0	17,0
18,5	2	19,50	29,00	29,0	18,0
19,0	0	20,00	30,00	30,0	19,0
19,5	0	20,50	31,00	31,0	20,0
20,0	0	21,00	32,00	32,0	21,0
20,5	0	21,50	33,00	33,0	22,0
21,0	0	22,00	34,00	34,0	23,0
21,5	0	22,50	35,00	35,0	24,0
22,0	0	23,00	36,00	36,0	25,0
22,5	0	23,50	37,00	37,0	26,0
23,0	0	24,00	38,00	38,0	27,0
23,5	0	24,50	39,00	39,0	28,0
24,0	0	25,00	40,00	40,0	29,0
24,5	0	25,50	41,00	41,0	30,0
25,0	0	26,00	42,00	42,0	31,0
25,5	0	26,50	43,00	43,0	32,0
26,0	0	27,00	44,00	44,0	33,0
26,5	0	27,50	45,00	45,0	34,0
27,0	0	28,00	46,00	46,0	35,0
27,5	0	28,50	47,00	47,0	36,0
28,0	0	29,00	48,00	48,0	37,0
28,5	0	29,50	49,00	49,0	38,0
29,0	0	30,00	50,00	50,0	39,0
29,5	0	30,50	51,00	51,0	40,0
30,0	0	31,00	52,00	52,0	41,0
30,5	0	31,50	53,00	53,0	42,0
31,0	0	32,00	54,00	54,0	43,0
31,5	0	32,50	55,00	55,0	44,0
32,0	0	33,00	56,00	56,0	45,0
32,5	0	33,50	57,00	57,0	46,0
33,0	0	34,00	58,00	58,0	47,0
33,5	0	34,50	59,00	59,0	48,0
34,0	0	35,00	60,00	60,0	49,0
34,5	0	35,50	61,00	61,0	50,0
35,0	0	36,00	62,00	62,0	51,0
35,5	0	36,50	63,00	63,0	52,0
36,0	0	37,00	64,00	64,0	53,0
36,5	0	37,50	65,00	65,0	54,0
37,0	0	38,00	66,00	66,0	55,0
37,5	0	38,50	67,00	67,0	56,0
38,0	0	39,00	68,00	68,0	57,0
38,5	0	39,50	69,00	69,0	58,0
39,0	0	40,00	70,00	70,0	59,0
39,5	0	40,50	71,00	71,0	60,0
40,0	0	41,00	72,00	72,0	61,0
40,5	0	41,50	73,00	73,0	62,0
41,0	0	42,00	74,00	74,0	63,0
41,5	0	42,50	75,00	75,0	64,0
42,0	0	43,00	76,00	76,0	65,0
42,5	0	43,50	77,00	77,0	66,0
43,0	0	44,00	78,00	78,0	67,0
43,5	0	44,50	79,00	79,0	68,0
44,0	0	45,00	80,00	80,0	69,0
44,5	0	45,50	81,00	81,0	70,0
45,0	0	46,00	82,00	82,0	71,0
45,5	0	46,50	83,00	83,0	72,0
46,0	0	47,00	84,00	84,0	73,0
46,5	0	47,50	85,00	85,0	74,0
47,0	0	48,00	86,00	86,0	75,0
47,5	0	48,50	87,00	87,0	76,0
48,0	0	49,00	88,00	88,0	77,0
48,5	0	49,50	89,00	89,0	78,0
49,0	0	50,00	90,00	90,0	79,0
49,5	0	50,50	91,00	91,0	80,0
50,0	0	51,00	92,00	92,0	81,0
50,5	0	51,50	93,00	93,0	82,0
51,0	0	52,00	94,00	94,0	83,0
51,5	0	52,50	95,00	95,0	84,0
52,0	0	53,00	96,00	96,0	85,0
52,5	0	53,50	97,00	97,0	86,0
53,0	0	54,00	98,00	98,0	87,0
53,5	0	54,50	99,00	99,0	88,0
54,0	0	55,00	100,00	100,0	89,0
54,5	0	55,50	101,00	101,0	90,0
55,0	0	56,00	102,00	102,0	91,0
55,5	0	56,50	103,00	103,0	92,0
56,0	0	57,00	104,00	104,0	93,0
56,5	0	57,50	105,00	105,0	94,0
57,0	0	58,00	106,00	106,0	95,0
57,5	0	58,50	107,00	107,0	96,0
58,0	0	59,00	108,00	108,0	97,0
58,5	0	59,50	109,00	109,0	98,0
59,0	0	60,00	110,00	110,0	99,0
59,5	0	60,50	111,00	111,0	100,0
60,0	0	61,00	112,00	112,0	101,0
60,5	0	61,50	113,00	113,0	102,0
61,0	0	62,00	114,00	114,0	103,0
61,5	0	62,50	115,00	115,0	104,0
62,0	0	63,00	116,00	116,0	105,0
62,5	0	63,50	117,00	117,0	106,0
63,0	0	64,00	118,00	118,0	107,0
63,5	0	64,50	119,00	119,0	108,0
64,0	0	65,00	120,00	120,0	109,0
64,5	0	65,50	121,00	121,0	110,0
65,0	0	66,00	122,00	122,0	111,0
65,5	0	66,50	123,00	123,0	112,0
66,0	0	67,00	124,00	124,0	113,0
66,5	0	67,50	125,00	125,0	114,0
67,0	0	68,00	126,00	126,0	115,0
67,5	0	68,50	127,00	127,0	116,0
68,0	0	69,00	128,00	128,0	117,0
68,5	0	69,50	129,00	129,0	118,0
69,0	0	70,00	130,00	130,0	119,0
69,5	0	70,50	131,00	131,0	120,0
70,0	0	71,00	132,00	132,0	121,0
70,5	0	71,50	133,00	133,0	122,0
71,0	0	72,00	134,00	134,0	123,0
71,5	0	72,50	135,00	135,0	124,0
72,0	0	73,00	136,00	136,0	125,0
72,5	0	73,50	137,00	137,0	126,0
73,0	0	74,00	138,00	138,0	127,0
73,5	0	74,50	139,00	139,0	128,0
74,0	0	75,00	140,00	140,0	129,0
74,5	0	75,50	141,00	141,0	130,0
75,0	0	76,00	142,00	142,0	131,0
75,5	0	76,50	143,00	143,0	132,0
76,0	0	77,00	144,00	144,0	133,0
76,5	0	77,50	145,00	145,0	134,0
77,0	0	78,00	146,00	146,0	135,0
77,5	0	78,50	147,00	147,0	136,0
78,0	0	79,00	148,00	148,0	137,0
78,5	0	79,50	149,00	149,0	138,0
79,0	0	80,00	150,00	150,0	139,0
79,5	0	80,50	151,00	151,0	140,0
80,0	0	81,00	152,00	152,0	141,0
80,5	0	81,50	153,00	153,0	142,0
81,0	0	82,00	154,00	154,0	143,0
81,5	0	82,50	155,00	155,0	144,0
82,0	0	83,00	156,00	156,0	145,0
82,5	0	83,50	157,00	157,0	146,0
83,0	0	84,00	158,00	158,0	147,0
83,5	0	84,50	159,00	159,0	148,0
84,0	0	85,00	160,00	160,0	149,0
84,5	0	85,50	161,00	161,0	150,0
85,0	0	86,00	162,00	162,0	151,0
85,5	0	86,50	163,00	163,0	152,0
86,0	0	87,00	164,00	164,0	153,0
86,5	0	87,50	165,00	165,0	154,0
87,0	0	88,00	166,00	166,0	155,0
87,5	0	88,50	167,00	167,0	156,0
88,0	0	89,00	168,00	168,0	157,0
88,5	0	89,50	169,00	169,0	158,0
89,0	0	90,00	170,00	170,0	159,0
89,5	0	90,50	171,00	171,0	160,0
90,0	0	91,00	172,00	172,0	161,0
90,5	0	91,50	173,00	173,0	162,0
91,0	0	92,00	174,00	174,0	163,0
91,5	0	92,50	175,00	175,0	164,0
92,0	0	93,00	176,00	176,0	165,0
92,5	0	93,50	177,00	177,0	166,0
93,0	0	94,00	178,00	178,0	167,0
93,5	0	94,50	179,00	179,0	168,0
94,0	0	95,00	180,00	180,0	169,0
94,5	0	95,50	181,00	181,0	170,0
95,0	0	96,00	182,00	182,0	171,0
95,5	0	96,50	183,00	183,0	172,0
96,0	0	97,00	184,00	184,0	173,0
96,5	0	97,50	185,00	185,0	174,0
97,0	0	98,00	186,00	186,0	175,0
97,5	0	98,50	187,00	187,0	176,0
98,0	0	99,00	188,00	188,0	177,0
98,5	0	99,50	189,00	189,0	178,0
99,0	0	100,00	190,00	190,0	179,0
99,5	0	100,50	191,00	191,0	180,0
100,0	0	101,00	192,00	192,0	181,0
100,5	0	101,50	193,00	193,0	182,0
101,0	0	102,00	194,00	194,0	183,0
101,5	0	102,50	195,00	195,0	184,0
102,0	0	103,00	196,00	196,0	185,0
102,5	0	103,50	197,00	197,0	186,0
103,0	0	104,00	198,00	198,0	187,0
103,5	0	104,50	199,00	199,0	188,0
104,0	0	105,00	200,00	200,0	189,0
104,5	0	105,50	201,00	201,0	190,0
105,0	0	106,00	202,00	202,0	191,0
105,5	0	106,50	203,00	203,0	192,0
106,0	0	107,00	204,00	204,0	193,0
106,5	0	107,50	205,00	205,0	194,0
107,0	0	108,00	206,00	206,0	195,0
107,5	0	108,50	207,00	207,0	196,0
108,0	0	109,00	208,00	208,0	197,0
108,5	0	109,50	209,00	209,0	198,0
109,0	0	110,00	210,00	210,0	199,0
109,5	0	110,50	211,00	211,0	2

y el líquido adquiere reacción ácida. Añadiendo cloruro de bario se produce un precipitado de sulfato de bario.

Vemos, pues, que en la transformación, que tiene lugar a 13,50 grados, el producto se descompone, *por lo que la sal que hemos preparado debe ser el único hidrato estable en nuestras condiciones de trabajo.*

### MICROFOTOGRAFIAS DE LOS CRISTALES<sup>1</sup>

Una vez conseguidos cristales aciculares bien formados, pensamos en la posibilidad de obtener microfotografías de ellos como medio de fijar todo lo posible las características morfológicas del compuesto.

El inconveniente con que habíamos tropezado a lo largo de todo el trabajo, el punto de descomposición relativamente bajo del producto, aparecía aquí de nuevo por no existir técnicas apropiadas para la microfotografía en frío (1).

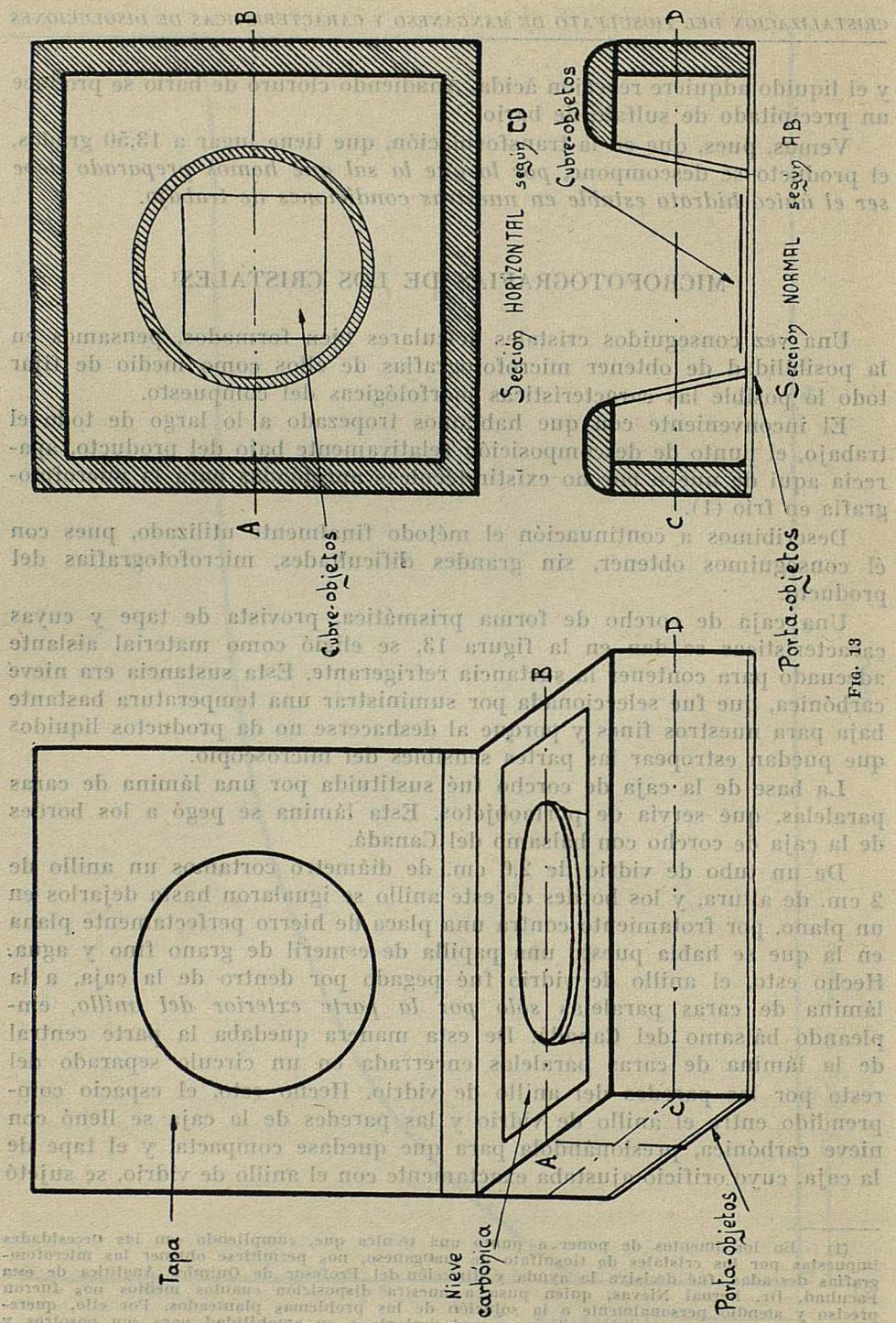
Describimos a continuación el método finalmente utilizado, pues con él conseguimos obtener, sin grandes *dificultades*, microfotografías del producto.

Una caja de corcho de forma prismática, provista de tape y cuyas características se dan en la figura 13, se eligió como material aislante adecuado para contener la sustancia refrigerante. Esta sustancia era nieve carbónica, que fué seleccionada por suministrar una temperatura bastante baja para nuestros fines y porque al deshacerse no da productos líquidos que puedan estropear las partes sensibles del microscopio.

La base de la caja de corcho fué sustituída por una lámina de caras paralelas, que servía de portaobjetos. Esta lámina se pegó a los bordes de la caja de corcho con bálsamo del Canadá.

De un tubo de vidrio de 2,6 cm. de diámetro cortamos un anillo de 2 cm. de altura, y los bordes de este anillo se igualaron hasta dejarlos en un plano, por frotamiento contra una placa de hierro perfectamente plana en la que se había puesto una papilla de esmeril de grano fino y agua. Hecho esto, el anillo de vidrio fué pegado por dentro de la caja, a la lámina de caras paralelas *sólo por la parte exterior del anillo*, empleando bálsamo del Canadá. De esta manera quedaba la parte central de la lámina de caras paralelas encerrada en un círculo separado del resto por las paredes del anillo de vidrio. Hecho esto, el espacio comprendido entre el anillo de vidrio y las paredes de la caja se llenó con nieve carbónica, presionándola para que quedase compacta, y el tape de la caja, cuyo orificio ajustaba exactamente con el anillo de vidrio, se sujetó

(1) En los intentos de poner a punto una técnica que, cumpliendo con las *necesidades* impuestas por los cristales de tiosulfato de manganeso, nos permitiese obtener las microfotografías deseadas, fué decisiva la ayuda y dirección del Profesor de Química Analítica de esta Facultad, Dr. Bernal Nieves, quien puso a nuestra disposición cuantos medios nos fueron preciso y atendió personalmente a la solución de los problemas planteados. Por ello, queremos hacer constar aquí nuestro sincero agradecimiento a su amabilidad para con nosotros y a la solicita atención con que dirigió *nuestros* ensayos hasta llevarlos a buen fin.



con alfileres a las paredes de la caja. De este modo la nieve carbónica quedaba en un recinto cerrado y la caja se podía incluso invertir sin que se cayese la nieve.

En la parte central de la lámina de caras paralelas se conseguía una temperatura baja, y unos cristales de tiosulfato de manganeso colocados allí con una varilla de vidrio estirada en punta, permanecían inalterados. Al decir inalterados queremos referirnos a que el producto no se descomponía, pero había otro efecto perjudicial, el de la humedad del ambiente que se condensaba encima de los cristales por efecto de la baja temperatura producida por la nieve carbónica y que, actuando sobre un producto muy soluble en agua, como es nuestro caso, no podía por menos que disolver algo de él, con la consiguiente perturbación de la forma. Este inconveniente fué soslayado tapando los cristales con un trozo de cubreobjetos cortado de un tamaño que pudiese meterse en el anillo de vidrio.

El microscopio empleado se representa en la figura 14. En la figura 15 se representa más concretamente la porción superior, mostrando también el procedimiento de iluminación empleado. La caja que hemos descrito, conteniendo los cristales, se colocó *invertida y debajo de la platina del microscopio*. De este modo, el objetivo penetraba por el anillo de vidrio y llegaba hasta el cubreobjetos permitiendo el enfoque.

En la parte exterior de la lámina de caras paralelas se condensaba la humedad y solidificaba, formando una capa de hielo. Empleando el condensador, la iluminación era, a pesar de esto, suficiente para obtener las fotografías.

También en el cubreobjetos se condensaba algo de humedad en forma de grandes gotas que oscurecían la preparación. Estas gotas se iban debilitando, y en la imagen del campo, recogida en un vidrio deslustrado, se veían las agujas de tiosulfato de manganeso surgiendo paulatinamente de la neblina que iba desapareciendo. Al cabo de algunos minutos la visión era lo bastante clara como para permitir hacer la fotografía.

En la figura 16 damos una fotografía de las agujas de tiosulfato de manganeso, obtenida de la manera que acabamos de describir. Pueden verse también las sombras procedentes de las gotas de humedad depositadas en el cubreobjetos.

La características de la placa y los datos con que fué tomada son los siguientes:

Microscopio: Reichert, tipo invertido, Universal.

Iluminación: Por transparencia, con condensador. Filtro verde.

Película: Ortocromática de 9  $\times$  12.

Aumentos: 175 en la fotografía.

Exposición: 50 segundos.

Posteriormente a la fecha en que realizamos este trabajo, hemos tenido oportunidad de ver una publicación (8) en la que se describe la manera de obtener microfotografías en frío por un procedimiento esencialmente

análogo al que nosotros describimos. Varían algunos detalles técnicos, pues la platina de trabajo en frío está construida de material plástico y puede desplazarse en dos direcciones, mientras el dispositivo empleado por nosotros es forzosamente fijo. Además, para contrarrestar los efectos de la humedad condensada inyectan durante el trabajo una corriente de nitrógeno seco.

Esta platina ha sido fabricada por Bausch & Lomb. L. C. Microscope.

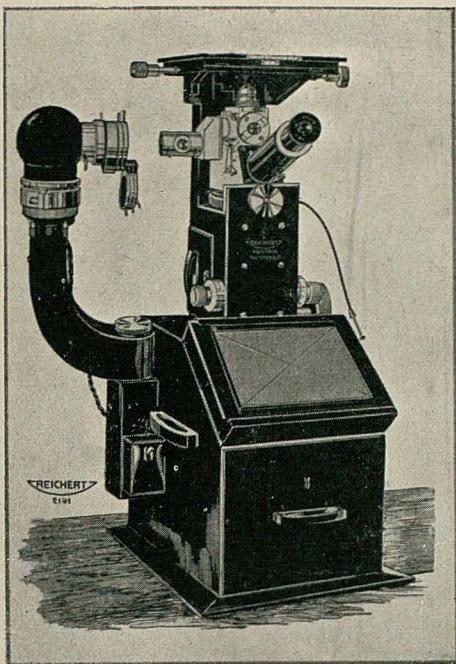


FIG. 14

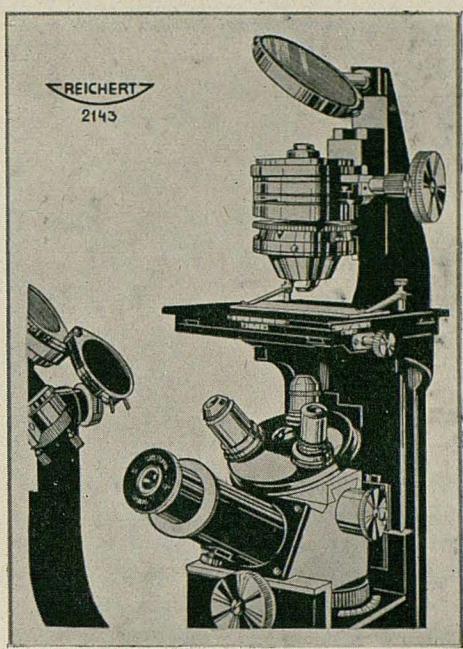


FIG. 15

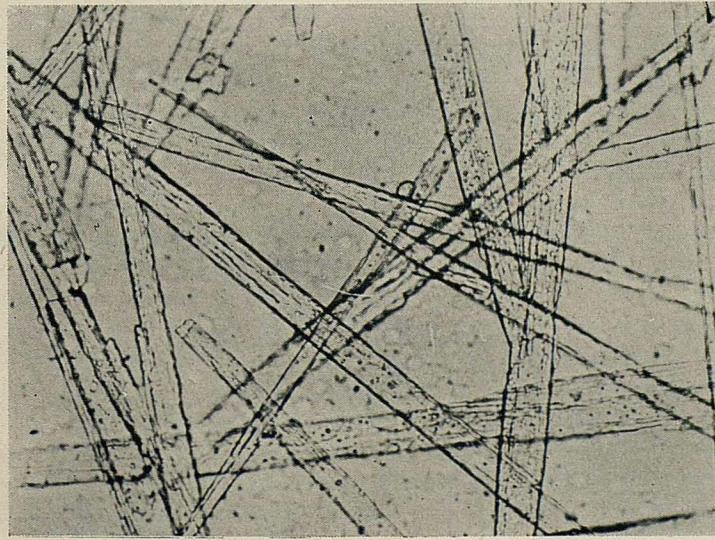


FIG. 16

## TERCERA PARTE

## ESTUDIO DE LOS ACEITES

Hemos dicho que cuando las disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso se tratan con acetona, mezclas acetona-alcohol o éter-alcohol, si la cantidad añadida es pequeña, ambos líquidos se mezclan dando una disolución homogénea, pero si continuamos la adición de los precipitantes citados, el sistema da lugar, rápidamente, a otro en el que pueden observarse dos capas con una neta superficie de separación.

La capa superior no tiene ninguna característica especial. *La capa inferior*, en cambio, se asemeja a un aceite por su aspecto y viscosidad.

Ya sabemos que de estas capas inferiores no hemos podido conseguir la cristalización de la sal directamente, habiendo observado que, mantenidas a la temperatura ambiente, separan gradualmente productos de descomposición, mientras que si las mantenemos en frío el sistema no modifica su aspecto. Si se fuerzan las condiciones de enfriamiento, recurriendo al empleo de mezclas refrigerantes de nieve carbónica y alcohol etílico, la capa inferior se congela, entorpeciéndose aún más la posibilidad de una transformación ulterior.

También vimos que esto cierra la posibilidad de cristalizar la sal disuelta por cambio de disolvente. Después de conseguir la cristalización de la sal por el método que hemos descrito en la segunda parte, nos pareció interesante tratar de aclarar la naturaleza de los aceites formados por el tiosulfato de manganeso como medio de fijar más estrechamente las condiciones de formación de la sal sólida y llegar a un conocimiento más concreto de algunas propiedades de las disoluciones del compuesto, hasta ahora no bien interpretadas. En lo que sigue vamos a detallar las experiencias hechas a tal fin y los resultados obtenidos.

Un primer conocimiento de las diferencias entre las dos capas formadas en los tratamientos con agentes precipitantes, procede del hecho experimental de que la capa superior, separada lo más completamente posible con ayuda de una pipeta, no decolora una gota de disolución de yodo 0,1 N.

La capa inferior decolora mucho yodo, en cantidad variable con la concentración de la disolución acuosa de que partimos y, naturalmente, del volumen tomado para la experiencia.

Como consecuencia de estos resultados cualitativos procedimos a hacer experiencias cuantitativas, y para ello, 2 c. c. de una disolución de tiosulfato de manganeso de normalidad conocida fueron tratados con tres veces su volumen de acetona en un tubo de ensayos. Los líquidos se agitaban enérgicamente para conseguir su mezcla y se dejaban media hora en reposo para que el desmezcle fuera completo. Al cabo de este tiempo teníamos dos fases líquidas, transparente la inferior y muy poco opalina la superior, con una superficie de separación entre ellas. Retiramos la capa superior con una pipeta lo más completamente posible, pero evitando tomar nada de la inferior, y la pusimos en un vaso de precipitados. Del mismo modo, la capa inferior que quedaba en el tubo de ensayos se pasaba a otro vaso, y el tubo se lavaba varias veces con agua destilada, pasando los líquidos de lavado al mismo vaso. Añadíamos un exceso de disolución de yodo a los dos vasos y valorábamos por retroceso el exceso de yodo con una disolución de tiosulfato sódico de concentración conocida.

Estos ensayos se hicieron con disoluciones de tiosulfato de manganeso de tres concentraciones distintas y los resultados se recogen en la tabla XII.

De izquierda a derecha, las columnas de la tabla representan, la primera, los c. c. de yodo 0,1 N, que gastan dos c. c. de la disolución acuosa de tiosulfato de manganeso que investigamos; la segunda y tercera, los c. c. de disolución de yodo 0,09871 N, que añadimos a las capas superior e inferior, respectivamente; las cuarta y quinta, los c. c. de tiosulfato sódico 0,09704 N, que gastamos al valorar por retroceso el exceso de yodo añadido a las capas superior e inferior, y las sexta y séptima, el yodo consumido por la capa superior e inferior en c. c. de una disolución de yodo 0,1 N.

TABLA XII

DETERMINACION DEL  $S_2O_3^{2-}$  EN LAS DOS CAPAS LIQUIDAS

$I_2$ gastado por 2 c. c. sol. acuosa	$I_2$ añadido a C. S.	$I_2$ añadido a C. I.	$S_2O_3^{2-}$ gastado C. S.	$S_2O_3^{2-}$ gastado C. I.	$I_2$ consumido C. S.	$I_2$ consumido C. I.
31,86	25	50	25,25	18,31	0,00	31,87
39,19	25	50	25,23	10,91	0,00	39,20
45,65	25	50	25,25	4,40	0,00	45,63

En la tabla XII las iniciales C. S. y C. I. significan "capa superior" y "capa inferior", respectivamente.

Las normalidades de las tres disoluciones de tiosulfato de manganeso son 1,5728, 1,9347 y 2,2531, respectivamente.

Como vemos, TODO el tiosulfato de manganeso contenido en los 2 c. c. de las disoluciones acuosas tratadas se recoge en la capa inferior, y NADA en la superior.

Ensayamos ahora la acción que podían tener varios tratamientos sucesivos con acetona sobre una disolución acuosa de tiosulfato de manganeso. Para ello, pusimos en un tubo de ensayos 2 c. c. de una disolución aproximadamente 2,2 N de tiosulfato de manganeso, y añadimos 4 c. c. de acetona, agitando energicamente y dejando reposar para que se separasen las capas. Una vez que se separaron marcamos en la parte exterior del tubo el lugar donde estaba la superficie de separación y retiramos la capa superior con ayuda de una pipeta. Añadimos otros 4 c. c. de acetona, agitamos y dejamos reposar para que se produzca el desmezcle. Cuando esto sucede vemos que la superficie de separación queda *por debajo* de la posición que ocupaba en el primer tratamiento; en otras palabras, la capa inferior ha disminuido de volumen por efecto del segundo tratamiento. Como sabemos que nada de tiosulfato de manganeso queda en la capa superior, no queda otra posibilidad para explicar esta disminución de volumen que admitir que algo de agua pasa a la capa superior, es decir, que la acción de la acetona en este caso es sólo *deshidratante*.

Como hemos visto antes, estos tratamientos con acetona, repetidos hasta que la capa inferior no modifica su volumen en dos tratamientos consecutivos, nos llevaron a la cristalización de la sal, disolviendo la última capa inferior en alcohol y tratando con éter anhidro. Todas las anteriores operaciones hubieron de ser hechas en un baño refrigerante de hielo y sal, pues de otro modo, al disolver en alcohol la capa inferior del último tratamiento se produce una rapidísima descomposición del producto en azufre y sulfito de manganeso.

Por otra parte, al añadir el éter sucedía que, tras formarse un enturbiamiento lechoso, había una nueva separación de fases y luego una siguiente cristalización en la parte superior. La capa inferior era nuevamente soluble en alcohol, y una vez filtrada en frío daba lugar, por adición de éter, a una nueva cristalización.

Estos fenómenos los interpretábamos como sigue:

La acción de la acetona da lugar a una separación de aceites que no son otra cosa sino solvatos de la sustancia disuelta (tiosulfato de manganeso) con las moléculas del disolvente (agua). Este solvato es insoluble en el medio acetónico, y se separa, inhibiéndose de la posterior acción deshidratante de la acetona, por lo que tratamientos con mayores cantidades de acetona, *de una vez*, no nos conducen a mejores resultados desde el punto de vista de la cristalización del compuesto.

Por otro lado, no es que la sal sea menos insoluble en acetona que los mencionados solvatos, sino que éstos constituyen un estado intermedio entre la disolución acuosa de partida y el compuesto cristalizado, estado intermedio por el que siempre hay que pasar y que, al separarse como fase constitutiva de un sistema líquido-líquido, retarda la evolución a la fase final "*cuerpo cristalizado*". Cuando nosotros introducimos el empleo de la agitación mecánica en frío, hemos conseguido superar parcialmente el estadio "*solvato*" y llegar a obtener, con sólo los tratamientos con acetona, algo de sólido cristalino mezclado con el aceite, si bien seguimos di-

soltando este sólido y el aceite que le acompaña en alcohol, y tratando luego con éter con objeto de obtener el compuesto bien cristalizado.

Si los sucesivos tratamientos con acetona consiguen que esa fase aceitosa sea sobreexpuesta, merced a la acción deshidratante que, según hemos visto, era su única actuación, al disolver el producto en alcohol los iones que forman el compuesto cobran mayor movilidad, y al estar libres de la corte de moléculas de agua que forman el solvato, pierden la incapacidad de colocarse a las distancias necesariamente precisas para formar una red cristalina estable. El que se coloquen a estas determinadas distancias y que se separe el compuesto cristalizado se consigue mediante la adición de éter, que obra como agente precipitante como consecuencia de la insolubilidad del producto en líquidos alcohólico-éteres.

La parte que, al ser tratada con éter, se desmezcla nuevamente como aceite, es aquella que no ha sido deshidratada lo bastante para superar el estadio "*solvato*" y que nuevamente se insolubiliza más rápidamente que los cristales. Esta parte, al ser disuelta en más alcohol de la manera que ya hemos descrito, da con nuevos tratamientos con éter más cantidad de producto cristalizado, lo cual debe explicarse si se admite en el alcohol, además de su acción como disolvente, *una pequeña capacidad deshidratante que le permita separar estas últimas cantidades de agua que dificultan la cristalización*. Decimos que la capacidad deshidratante del alcohol debe ser pequeña, porque añadido sobre disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso, sin mediar tratamientos con acetona, la adición posterior de éter no produce ninguna cristalización, sino solamente otra separación de fases líquidas. Esto supone que no sólo el tiosulfato de manganeso cristalizado es soluble en alcohol, sino también los aceites (dándoles el sentido de iones solvatados), sin que haya un intercambio de moléculas de agua o una cesión al alcohol, al menos lo suficientemente importante para que el estadio "*solvato*" sea superado por el tratamiento con alcohol y la adición posterior de éter lleve a la cristalización. Naturalmente, nos referimos aquí tan sólo a la acción del alcohol de 96 grados sobre disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso de concentración no superior a 2,5 N.

#### 1. — DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE FORMACIÓN DE ACEITES

Todo lo anterior pudo ser deducido del conocimiento de dos hechos experimentales (que en los tratamientos con acetona nada de tiosulfato de manganeso permanece en la capa superior, y que tratamientos sucesivos hacen disminuir el volumen de la capa inferior), que fueron resumidos diciendo que la acción de la acetona es meramente deshidratante, y de algunas observaciones complementarias deducidas de los estudios de cristalización.

Pero la formación de aceites, al intentar la cristalización de compuestos

de sus disoluciones acuosas por cambio de disolvente, es un fenómeno de tal generalidad y, al par, tan poco estudiado por las dificultades que surgen al intentar aplicar las teorías existentes sobre las propiedades de la superficie de separación líquido-líquido, no a compuestos moleculares sino a sistemas en los que interviene una disolución de un electrolito, que intentamos profundizar más en la constitución y propiedades de estos aceites en el caso particular del tiosulfato de manganeso.

La dificultad mayor que se nos presentaba consistía en encontrarnos ante un sistema cuaternario (agua, alcohol, éter y tiosulfato de manganeso) en el que la determinación de sus tres primeros componentes no era, ni mucho menos, sencilla en una mezcla que los contuviese juntos.

Por otra parte, cuando se trata de analizar dos fases que se separan es preciso asegurarse de que la separación es completa, lo que exige tenerlas en reposo, antes de proceder a la toma de muestras, un tiempo determinado. En nuestro caso esta necesidad dificultaba la cuestión en gran manera, por tener que trabajar a temperaturas de — 10 grados como garantía necesaria para evitar descomposiciones. Hemos de hacer notar que no disponíamos de más instalación que pudiese suministrarnos tales temperaturas que la mezcla de hielo y sal común en cualquier vasija corriente.

Por todo ello, empleamos una técnica muy sencilla que consistió en preparar tiosulfato de manganeso cristalizado, y recristalizarlo de la manera descrita en la parte segunda.

Ahora el producto recristalizado, muy puro, se filtraba en frío y se ponía con alcohol de un grado alcohólico determinado, y al cabo de una hora filtrábamos de nuevo en frío (figura 9) para separar los cristales que todavía no se habían disuelto. De la disolución alcohólica transparente, recogida en frío, se tomaba con una pipeta una muestra de 2 c. c. que se añadía sobre disolución de yodo, valorando el exceso con tiosulfato sódico. De este modo conocíamos la concentración en tiosulfato de manganeso de la disolución alcohólica.

Desde luego, el matraz de destilación en que se recogía la disolución alcohólica filtrada de tiosulfato de manganeso, la pipeta de 2 c. c. con que se tomaba la muestra para valorar y, en general, *todos los utensilios que iban a estar en contacto con la disolución alcohólica*, estaban perfectamente secos, ya que se habían tenido desecando durante cuatro horas a 130 grados, teniéndolos después en un desecador de cloruro cálcico.

En varios matraces de 25 c. c. se había puesto, después de desecados, como hemos dicho, cantidades determinadas de agua destilada, medidas con una pipeta de 0,2 c. c. dividida en milésimas de centímetro cúbico y sobre ellos se añadía posteriormente 5 c. c. a cada uno de la disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso. *Con esto conseguíamos tener disoluciones de tiosulfato de manganeso en alcohol de grado alcohólico variable de manera conocida.*

El alcohol empleado para la preparación de la disolución alcohólica

primaria era, en todos los casos, alcohol etílico de una graduación alcohólica de 95,5 grados.

El éter empleado en todos los ensayos fué éter anhidro, destilado del tratamiento de éter puro con sodio hilado, cuando ya no se notaba desprendimiento de burbujas de hidrógeno, y que se recogía en un matraz de destilación que se había desecado durante cuatro horas a 130 grados y que estaba unido por el tubo lateral a una torre de desecación conteniendo cloruro cálcico.

*Con este éter, añadido siempre en cantidad de 4 c. c. sobre los 5 c. c. de disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso contenida en los pequeños matraces de 25 c. c., se conseguía la cristalización del producto, la separación de aceites, o las dos cosas a la vez, según la cantidad de agua que habíamos puesto previamente en los matraces.*

La primera conclusión que pudo deducirse de unas pruebas previas, encaminadas a fijar el intervalo de adición de agua que daba lugar a modificaciones en los resultados de cristalización, fué que, independientemente de la concentración en tiosulfato de manganeso de la disolución alcohólica primaria, la adición de agua que era necesario hacer sobre los 5 c. c. de esta disolución para que se formase algo de aceite, al lado de los cristales, era *siempre la misma*.

A continuación damos tabulados los resultados de alguna de estas determinaciones previas, hechos sobre disoluciones alcohólicas de tres concentraciones distintas, 0,2570, 0,2031 y 0,1565, que se recogen en las tablas XIII, XIV y XV.

TABLA XIII

## NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,2570

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos
0,025	5	4	Contiene solo cristales
0,050	5	4	" " "
0,075	5	4	" " "
0,080	5	4	" " "
0,085	5	4	" " "
0,090	5	4	" cristales y aceite
0,095	5	4	" " "
0,100	5	4	" " "

TABLA XIV

## NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,2031 N

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos
0,050	5	4	Contiene solo cristales
0,080	5	4	" " "
0,085	5	4	" " "
0,090	5	4	" cristales y aceite
0,095	5	4	" " "
0,100	5	4	" " "
0,105	5	4	" " "
0,110	5	4	" " "

En las tablas XIII, XIV y XV, las columnas, de izquierda a derecha, representan: los c. c. de agua puestos en los matraces de 25 c. c.; los c. c. de disolución alcohólica primaria añadidos; los c. c. de éter añadidos para precipitar, y la última, el resultado de los ensayos a las tres horas de añadir el éter. La temperatura durante todo el tiempo que duran las experiencias

TABLA XV

## NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,1565 N

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos
0,050	5	4	Contiene solo cristales
0,075	5	4	" " "
0,080	5	4	" " "
0,085	5	4	" " "
0,090	5	4	" cristales y aceite
0,095	5	4	" " "
0,100	5	4	" " "

se mantiene entre —8 y —10 grados centígrados. Esto se consigue poniendo los Erlenmeyer de 25 c. c. en un baño de hielo y sal, y después de las adiciones de todos los líquidos, se introduce el cristalizador que contiene la mezcla refrigerante, en un recinto cerrado, en el que, por haber gran cantidad de hielo, la temperatura es de unos 3 grados Celsius.

Como puede observarse en las tres tablas, *la adición máxima de agua destilada que puede hacerse a los 5 c.c. de solución alcohólica, sin que tenga lugar la formación de aceite, es de 0,085 c.c.*

También se observó que, a partir de esta cantidad de agua, aumenta la cantidad de aceite formado conforme lo hace la adición de agua, a la vez que disminuye sensiblemente la cantidad de cristales, cosa natural, ya que el aceite, según sabemos, contiene tiosulfato de manganeso.

De estos resultados parece deducirse que se establece un *equilibrio* entre las capacidades del tiosulfato de manganeso pentahidratado, y del alcohol de 95,5 grados, que hemos empleado para tomar agua, de modo que si la graduación alcohólica es tal que todas las moléculas de tiosulfato de manganeso pueden solvatarse, solo se producen aceites al añadir el éter, porque en un sistema tal está excluida la posibilidad de que los iones  $S_2O_3$  y  $Mn^{++}$  puedan, con el concurso de las cinco moléculas de agua con que cristaliza el compuesto, colocarse en las posiciones precisas para dar una red cristalina estable. Si, por el contrario, la riqueza en alcohol es tal que ninguna molécula de tiosulfato de manganeso pueda solvatarse, se produce al tratar con éter una cristalización perfecta, sin separación de aceite.

Para distinguir entre una y otra clase de moléculas de agua llamamos "*agua de hidratación*" a las cinco moléculas con que cristaliza el compuesto y "*agua de solvatación*" a las moléculas de agua que forman la corte que rodea a los iones y dan lugar a la formación de aceites, cuando las disoluciones se tratan por agentes precipitantes.

Hecha esta aclaración diremos, en adición a lo anterior, que cuando la graduación del alcohol es intermedia entre los dos casos extremos arriba considerados, se produce, al tratar con éter, la separación de un aceite, formado por todas las moléculas que pueden solvatarse (lo que da lugar a un aumento de la riqueza alcohólica del medio), y la cristalización a partir de este medio de todas las moléculas de tiosulfato que no pudieron solvatarse, por no existir suficiente cantidad de agua.

De otra parte, hemos visto que a cada 5 c.c. de disolución alcohólica en alcohol de 95,5 grados, podemos añadir 0,085 c.c. de agua sin que tenga lugar la formación de aceites. Esto explica que las capas aceitosas que se separaban al tratar con éter las disoluciones alcohólicas, cuando hacíamos las cristalizaciones en tubos de ensayos, una vez disueltas en nueva cantidad de alcohol, diesen lugar a más cristales al ser tratados con éter. Y sirve como comprobación de la realidad de la explicación que dimos al hecho (ver página 132), al suponer en el alcohol *una pequeña capacidad deshidratante*.

## 2. — INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN EN TIOSULFATO DE MANGANESO

Queda por ver si la concentración en tiosulfato de manganeso de la disolución alcohólica primaria juega algún papel.

Nosotros supusimos que es en el caso intermedio de que el agua añadida está en tal cantidad, que parte del tiosulfato de manganeso puede hidratarse y dar aceites, y el resto no y cristaliza, cuando tiene que ponerse de manifiesto esta diferencia entre la concentración de las disoluciones alcohólicas.

Nosotros suponemos, y esto fué confirmado más tarde experimentalmente, que de dos soluciones alcohólicas de tiosulfato de manganeso, la más concentrada admitirá más agua, antes de que todo sea aceite y nada cristalice al añadir el éter, que la más diluida.

Si son  $a$  y  $b$  las respectivas normalidades de estas dos disoluciones y suponemos que  $a$  es mayor que  $b$ , cuando a ésta hayamos añadido la cantidad de agua justa para que todas las moléculas de tiosulfato de manganeso se hayan solvatado y no haya exceso de agua, todavía quedarían en la otra disolución  $a-b$  normalidades de tiosulfato de manganeso que cristalizarían al añadir el éter, junto con las otras  $b$  normalidades que se separarían en forma de aceite.

Esto no es sino una consecuencia lógica de nuestro punto de vista de que lo que regula todas estas acciones no es sino un equilibrio entre las capacidades de solvatación entre el alcohol y los iones de tiosulfato de manganeso en él disueltos. Sin embargo, una comprobación experimental era necesaria para reforzar esta opinión y, a tal efecto, realizamos las experiencias siguientes:

Operábamos con tiosulfato de manganeso recristalizado, que se ponía en contacto con alcohol, enfriado a — 10 grados, para preparar la disolución alcohólica. Al cabo de una hora filtrábamos para retirar los cristales todavía no disueltos (aparato de la figura 9), recogiendo en frío la disolución transparente que pasaba, y tomábamos una muestra de ella con una pipeta de 2 c. c. que se valoraba con disolución de yodo añadida en exceso, terminando la valoración con disolución de tiosulfato sódico.

Como en las experiencias anteriores, todo el material de vidrio se desecó por espacio de cuatro horas a 130 grados, en estufa eléctrica, y después se guardó hasta el momento de su empleo en un desecador de cloruro cálcico.

Una vez valorada la disolución alcohólica se tomaban muestras con una pipeta de 5 c. c. que se ponían en matraces de 25 c. c. que estaban rodeados de una mezcla refrigerante de hielo y sal, en los que anteriormente habíamos colocado cantidades variables de agua con una pipeta de 0,2 c. c. graduada en milésimas de centímetro cúbico. Los matraces se mantenían tapados por espacio de media hora, a partir de la adición de la disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso sobre el agua que contenían, con tapones de goma perfectamente ajustados.

Pasado este tiempo, se añadía a todos los matraces la misma cantidad de éter y se dejaban estar en el baño de hielo y sal por espacio de cuatro horas, pasadas las cuales se comprobaban los resultados.

En las tablas XVI, XVII, XVIII y XIX damos los resultados de cuatro

ensayos con disoluciones de tiosulfato de manganeso de distinta concentración, en alcohol de 95,5 grados.

En dichas tablas, de izquierda a derecha, las columnas representan:

La primera, los c. c. de agua destilada que ponemos en los matraces de 25 c. c.; la segunda, los c. c. de disolución alcohólica añadida; la tercera, los c. c. de éter anhídrido añadidos para provocar la separación de cristales o aceites, y la última, los resultados al cabo de cuatro horas de añadir el éter.

La temperatura de todos los ensayos se mantuvo entre —8 y —10 grados, introduciendo el cristalizador con el baño de hielo y sal que contenía los matraces en un recinto cerrado, mantenido a unos 3 grados con mucho hielo.

TABLA XVI

## NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,1546 N

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos después de cuatro horas
0,085	5	4	Contiene solo cristales
0,150	5	4	" cristales y aceite
0,200	5	4	" " "
0,210	5	4	" " "
0,220	5	4	" " "
0,225	5	4	Contiene todo aceites
0,230	5	4	" " "
0,235	5	4	" " "

TABLA XVII

## NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,1725 N

c.c. agua tomados	c.c. sol. añadidos	c.c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos después de cuatro horas
0,085	5	4	Contiene solo cristales
0,200	5	4	Contiene cristales y aceites
0,220	5	4	" " "
0,230	5	4	" " "
0,235	5	4	" " "
0,240	5	4	Contiene todo aceites
0,245	5	4	" " "
0,250	5	4	" " "

TABLA XVIII  
NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,2195 N

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter tomados	Resultados de los ensayos después de cuatro horas
0,085	5	4	Contiene solo cristales
0,240	5	4	" cristales y aceites
0,260	5	4	" "
0,270	5	4	" "
0,280	5	4	" "
0,285	5	4	Contiene todo aceites
0,290	5	4	" "
0,300	5	4	" "

TABLA XIX  
NORMALIDAD DE LA DISOLUCION ALCOHOLICA PRIMARIA 0,2503 N

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos después de cuatro horas
0,085	5	4	Contiene solo cristales
0,290	5	4	" cristales y aceite
0,300	5	4	" "
0,310	5	4	" "
0,315	5	4	Contiene todo aceites
0,320	5	4	" "
0,330	5	4	" "
0,340	5	4	" "

Como se deduce de las tablas, las cantidades MINIMAS de agua necesaria para que TODO el tiosulfato de manganeso se desmezcle en forma de aceite, aumentan con la concentración de la disolución alcohólica en tiosulfato de manganeso. Tales cantidades, tomadas de las tablas anteriores, son para las distintas soluciones investigadas:

NORMALIDAD DE LA DISOLUCION DE TIOSULFATO DE MANGANEZO	CANTIDAD DE AGUA MÍNIMA NECESARIA PARA EL DESMEZCLE	
	TOTAL	
0,1546 Normal	0,225	c. c. de agua
0,1725	0,240	
0,2195	0,285	
0,2503	0,315	

En cada serie de ensayos, los matraces que contenían estas cantidades de agua se pusieron en un nuevo baño refrigerante de hielo y sal, y se conservaron en un recinto cerrado cuya temperatura se mantenía a unos 3 grados centígrados con mucho hielo. De esta forma se aumentaba la duración eficaz del baño refrigerante hasta unas doce o catorce horas, pasadas las cuales tomábamos una muestra del líquido superior de los matraces con una pipeta y valorábamos su contenido en tiosulfato con yodo en exceso, terminando la valoración con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N. Se buscaba con esto comprobar si todo el tiosulfato se había desmezclado con la correspondiente adición de agua, y esto es lo que efectivamente sucedía, pues la cantidad de yodo decolorada por 1 c. c. del líquido superior, era menor en todos los casos que la que decolorarían 0,00025 grs. de tiosulfato de manganeso. Hay que advertir que la muestra de líquido tomada para la valoración estaba siempre algo opalina, lo que suponía que después de dieciséis horas el desmezcle no era todavía total.

Este resultado era, sin embargo, lo bastante satisfactorio como para permitirnos establecer que NADA de tiosulfato de manganeso quedaba en el líquido superior, es decir, que todo era arrastrado por los aceites, del mismo modo que habíamos visto anteriormente para el caso de los aceites formados en los tratamientos con acetona.

En todas las series de ensayos pusimos un matraz testigo conteniendo 0,085 c. c. de agua destilada, que es la cantidad que habíamos determinado que podía ser añadida a 5 c. c. de disolución en alcohol de 95,5 grados, sin que se produjese nada de aceite. Esto tenía por objeto, además de comprobar en mayor número de casos las experiencias previamente realizadas, registrar si la desecación del material de vidrio empleado en las determinaciones era satisfactoria o habían sido humedecidos por algún error accidental. Como puede verse, se repitió en todos los casos el hecho de que se obtenía una buena cristalización totalmente libre de aceites.

### 3. — CONSTANCIA EN LA COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES

Con los datos obtenidos pudimos determinar que existía una relación bien definida entre la cantidad de tiosulfato de manganeso que contenían las disoluciones alcohólicas, y la cantidad MINIMA de agua necesaria para que todo el tiosulfato de manganeso se desmezclase como aceite. Para ello, con ayuda de los datos de normalidades y cantidad de agua añadida que figuran destacados en la página 139, pasamos a moles de agua y de tiosulfato de manganeso del modo siguiente:

Como una disolución 1 N de tiosulfatos de manganeso pentahidratado tiene 257 gramos por litro, los 5 c. c. de disolución alcohólica de tiosulfato de manganeso de las normalidades dadas en las anteriores tablas, tendrán un número de moles de tiosulfato de manganeso que se hallará multiplicando por 5 la normalidad y dividiendo por 1.000.

Para hallar los moles de agua que ha sido necesario añadir bastará

dividir por 18, pero deberemos descontar primero a todos los datos 0,085 c. c. de agua que el alcohol admite sin formar aceite y que, por lo tanto, no actúa en el desmezcle. Y, finalmente, dividiremos los moles de agua por los de tiosulfato de manganeso pentahidratado, para ver la cantidad de agua que corresponde a cada mol de tiosulfato de manganeso.

Los resultados de todas estas operaciones se dan en la tabla siguiente:

TABLA XX

## CONSTANCIA EN LA COMPOSICION DE LOS ACEITES

Con. de las soluciones alcohólicas	Moles de tiosulfato	c.c. de agua añadidos menos 0,085	Moles de agua efectivos	Relación $\frac{\text{H}_2\text{O}/\text{S}_2\text{O}_3}{\text{Mn. } 5\text{H}_2\text{O}}$
0,1546	0,000773	0,140	0,007777	10,06
0,1725	0,000862	0,155	0,008611	9,98
0,2195	0,001097	0,200	0,011110	10,19
0,2503	0,001251	0,230	0,012777	10,20

Como puede verse en la última columna de la tabla XX, se obtienen resultados sumamente concordantes, *de los que se obtiene que en el momento en que todo el tiosulfato de manganeso se desmezcla, el aceite contiene diez moléculas de agua por cada una de tiosulfato de manganeso pentahidratado.*

H. BRITZINGER y C. RATANARAT (9) han deducido de medidas de coeficientes de diálsis de soluciones de electrolitos, que la hidratación del ion manganeso divalente en solución acuosa, es de 24 moléculas de agua por cada ion manganeso. Nosotros operamos en soluciones alcohólicas, en las que la hidratación debe ser menor, y obtenemos el valor para la hidratación total de 15 moléculas de agua por cada molécula de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mn}$ .

*Hay que considerar, si en los aceites producidos en los casos intermedios, es decir, cuando el agua añadida no es suficiente para el desmezcla de todo el tiosulfato, la hidratación tendrá el mismo valor.* Esta cuestión puede tratarse teóricamente de la siguiente manera:

En los casos en que la adición de agua no es suficiente para que todo el tiosulfato de manganeso se desmezcle, obtenemos aceites y cristales. Si estas capas formadas junto con cristales tuviesen distinta relación,

agua/tiosulfato de manganeso pentahidratado,

el valor para ellas debería ser menor. Ahora bien, *si esto sucediese no se formarían cristales junto con estos aceites intermedios, sino que todo el tiosulfato de manganeso se desmezclaría en un aceite menos rico en agua.* Este no es el caso, pues hasta el mismo momento del desmezcla total vamos obteniendo capas aceitosas y cristales y, como ya hemos hecho

notar anteriormente, disminuye la cantidad de cristales y aumenta la de aceite conforme vamos aumentando la cantidad de agua.

De esto se deduce que la solvatación de las moléculas de tiosulfato de manganeso no se verifica gradualmente, sino que, de una vez, se forma la cantidad posible de solvato contenido diez moléculas de agua, además de las cinco de cristalización por molécula, lo que presupone que antes de éste no puede formarse ningún otro solvato estable. Esto puede atribuirse a razones de simetría en cuanto a la repartición del espacio que rodea a los iones, o bien a simetría de tipo electrostático, si aceptamos que estos solvatos están producidos por fuerzas de Coulomb actuando entre los iones y las moléculas de agua, de naturaleza dipolar. Como hemos dicho antes, estos solvatos son un fenómeno muy generalizado en la química de los tiosulfatos, pero en el caso del tiosulfato de manganeso tienen una importancia relevante por su gran estabilidad, que los hace muy difíciles de romper, mientras en otros casos, por ejemplo, los solvatos formados por adición de alcohol sobre disoluciones concentradas de tiosulfato de calcio, se destruyen simplemente con una agitación energética. Tal vez la explicación de la estabilidad y robustez de los aceites formados por el tiosulfato de manganeso resida en el hecho de que el ion manganeso divalente tiene un momento dipolar de 5,92 magnetones Bohr, muy alto, como consecuencia de sus cinco electrones sin aparear en las cinco orbitales 3 d.

#### 4. — ENSAYOS CON DISOLUCIONES DE MAYOR GRADO ALCOHÓLICO

Como consecuencia de que los 5 c. c. de disolución alcohólica de 95,5 grados admiten 0,085 c. c. de agua, sin que nada de tiosulfato de manganeso forme aceite, al añadir éter para cristalizar tenemos que la mínima graduación alcohólica necesaria para que no tenga lugar formación de aceite es aproximadamente 93,5 grados. De alcoholes de menor graduación se obtienen aceites, mientras de alcoholes de graduación comprendida entre 93,5 y 95,5 grados se obtienen productos bien cristalizados al tratar con éter.

Nos faltaba investigar lo que sucedería empleando alcoholes cuya riqueza alcohólica fuese superior a 95,5 grados.

Las primeras pruebas se hicieron con alcoholes de 98,5 grados. Para ello se disolvió tiosulfato de manganeso recristalizado en alcohol de 98,5 enfriado a —10 grados centígrados. 2 c. c. de la disolución transparente se valoraron con yodo en exceso y adición de tiosulfato sódico. La disolución alcohólica resultó ser 0,2385 N.

En varios matraces Erlenmeyer, que se mantenían a —10 grados rodeándolos por un baño de hielo y sal, se pusieron cantidades variables de agua, y luego se añadieron a cada uno 5 c. c. de la disolución alcohólica. Todo el material había sido desecado a 130 grados durante cuatro horas y luego guardado en un desecador de cloruro cálcico.

Al cabo de media hora se añadió una cierta cantidad de éter a cada

uno de los matraces, con objeto de provocar la cristalización, y pasadas cuatro horas, durante las cuales se tuvieron los matraces a —10 grados, se examinaron los resultados.

Estos resultados, así como los detalles de la experiencia, se dan en la tabla XXI.

TABLA XXI

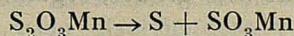
## ENSAYOS CON ALCOHOLES DE RIQUEZA SUPERIOR A 96°

c. c. agua tomados	c. c. sol. añadidos	c. c. de éter añadidos	Resultados de los ensayos después de cuatro horas
0,000	5	4	Una masa de pequeños cristales
0,235	5	4	" " " "
0,260	5	4	" " " "
0,280	5	4	" " " "

Salvo en el primer ensayo, en el que no se añadió agua, con objeto de comprobar la acción del alcohol de 98,5 grados, el agua añadida en los ensayos segundo, tercero y cuarto era la necesaria para que quedase alcohol de 93,5 en el segundo ensayo, y de graduación más baja en el tercero, y aún más baja en el cuarto, de modo que en estos dos últimos debía producirse el desmezcle total del tiosulfato de manganeso disuelto, en el caso de que todo sucediese como con el alcohol de 95,5, con la salvedad de que el intervalo de adición de agua, hasta llegar al desmezcle total, se hubiese ensanchado.

No ocurrió nada de esto, pues los pequeños cristales obtenidos no tenían nada de común con los de tiosulfato de manganeso. Filtrando en frío el contenido de uno de los matraces pudimos separar el sólido, que se lavó varias veces con éter enfriado a —10 grados. Una pequeña porción, tomada con una cucharilla de porcelana y arrastrada rápidamente a un tubo de ensayo con el chorro del frasco lavador, apenas se disolvió en agua. El producto era, sin embargo, casi totalmente soluble en ácidos.

Tratando con yodo una suspensión del producto en agua, se decoloraba aquél, y poniendo un pequeño exceso y tratando luego con disolución de cloruro de bario se producía un pequeño precipitado de sulfato de bario. El sólido daba coloración violeta, si se le calentaba con ácido nítrico concentrado y peróxido de plomo. En definitiva, se trataba de sulfito de manganeso, siendo atribuibles al azufre algunas pequeñas agujas amarillentas que aparecían mezcladas con los pequeños cristales blancos y la parte del precipitado no soluble en ácidos. Así, pues, inesperadamente, habíamos llegado a la obtención de azufre y sulfito de manganeso, procedentes, sin duda, de una descomposición del producto disuelto, en el conocido sentido.



*Del mismo modo, en los otros tres matraces se identificó el precipitado cristalino que contenían como formado por azufre y sulfito de manganeso.*

La única diferencia entre el matraz que contenía alcohol de 98,5 grados y los otros tres a los que se había añadido agua, era que en estos últimos había una costra tenue y de feo aspecto, que atribuimos a pequeñas cantidades de aceite formadas por el poco tiosulfato de manganeso que pudo hidratarse, y que en el medio alcohólico de 98,5 grados se depositó en condiciones precarias.

Esta cristalización de azufre y sulfito, en lugar de tiosulfato de manganeso, a partir de disoluciones alcohólicas de 98,5 de riqueza alcohólica, era un fenómeno lo bastante singular como para justificar un examen más profundo de la cuestión.

Esta descomposición podía suceder al añadir el éter para cristalizar, o producirse solamente en la adición de los cristales al alcohol de alta graduación para preparar la disolución. Por si era esto último lo que sucedía y, en todo caso, para diferenciar la parte del tratamiento en la que se producía la descomposición, se planteó la siguiente experiencia:

Tiosulfato de manganeso pentahidratado, recristalizado del modo conocido trabajando siempre a —10 grados, se disolvió en alcohol de 100 grados (alcohol absoluto) y al cabo de una hora se filtró en frío la disolución para separarla de los cristales que todavía no se habían disuelto. El líquido alcohólico filtrado pasaba algo opalino y su concentración (determinada por valoración de una muestra de 2 c. c.) en tiosulfato de manganeso era de 0,2385 N.

En seis matraces A, B, C, D, E y F se pusieron 5 c. c. en cada uno, de esta disolución alcohólica. A y D no contenían nada más, B y E tenían el agua suficiente para que el conjunto fuese alcohol de 98 grados, y C y F tenían agua para que quedase alcohol de 96 grados.

Por otra parte, se preparó una disolución alcohólica en alcohol de 95,5 grados que se procuró fuese de la misma concentración en tiosulfato de manganeso que la anterior disolución en alcohol absoluto, resultando ser 0,2275 N. De esta disolución se depositaron 5 c. c. en cada uno de dos matraces de 25 c. c., que se pusieron con los anteriores en un baño de hielo y sal. El conjunto se colocó en un recinto cerrado cuya temperatura era de unos tres grados, debido a que había gran cantidad de hielo. Se buscaba con esto que el baño de hielo y sal fuera eficaz el mayor tiempo posible.

Las pruebas se hacían dobles (como hemos visto, hay parejas de matraces con el mismo contenido) con objeto de eliminar una falsa conclusión que pudiera ser provocada por algún accidente casual.

Todos los matraces se mantuvieron juntos durante catorce horas, al cabo de las cuales fueron examinados. Los seis matraces A, B, C, D, E, y F tenían un precipitado cristalino en el fondo. En los otros dos, que contenían la disolución en alcohol de 95,5 grados, seguimos teniendo una disolución transparente.

El precipitado de los matraces A, B, C, D y F estaba formado por azufre y sulfito de manganeso.

Con esto queda comprobado que los alcoholes de más de 95,5 provocan una descomposición del tiosulfato de manganeso pentahidratado en ellos disuelto.

Por todo esto podemos establecer tres zonas delimitadas en las disoluciones alcohólicas de tiosulfato de manganeso:

PRIMERA. — *Disoluciones en alcoholes de hasta 93,5 grados de riqueza alcohólica. Esta zona es de dominio de los aceites, que se forman y se separan al añadir éter a la disolución alcohólica.*

SEGUNDA. — *Disoluciones en alcoholes de riqueza comprendida entre 93,5 y 95,5 grados. En esta zona es estable el tiosulfato de manganeso pentahidratado y la adición de éter da lugar a una cristalización perfecta en hermosas agujas.*

TERCERA. — *Disoluciones en alcoholes de riqueza alcohólica superior a 95,5 grados. En estas disoluciones el tiosulfato de manganeso que se disuelve no es estable y se va descomponiendo con separación de azufre y sulfito de manganeso. En estas disoluciones la adición de éter da lugar a una separación más rápida de los productos de descomposición.*

Experiencias de tipo similar a las anteriormente detalladas dan como resultado que la velocidad de descomposición en la zona tercera, es decir, en la de los alcoholes de graduación superior a 95,5 grados, es más rápida cuanto mayor es el grado alcohólico, como se deduce del hecho de que cuando en alcohol de 100 grados hay ya mucho azufre y sulfito y poco tiosulfato, aun existe gran cantidad de tiosulfato en una prueba llevada simultáneamente y en las mismas condiciones en alcohol de 97 grados.

Como ya dijimos, el alcohol de 95,5 grados tiene todavía un pequeño poder deshidratante, como lo demuestra el hecho de que admite 0,085 c. c. de agua por cada 5 c. c. de alcohol, sin que el tiosulfato de manganeso disuelto se desmezcle como aceite al añadir éter. Los alcoholes de graduación superior deben tener un poder deshidratante más elevado, y si éste alcanza el grado suficiente para deshidratar, no ya un aceite, sino al propio tiosulfato de manganeso pentahidratado, retirando alguna o todas de las cinco moléculas de agua con que cristaliza, queda en disolución un tiosulfato de manganeso anhídrico que no tiene estabilidad y se va descomponiendo, descomposición que se acelera cuando añadimos éter para cristalizar, ya que si el tiosulfato anhídrico no es estable en la disolución alcohólica, tiene todavía menos estabilidad como producto sólido.

Este último punto encuentra un apoyo en la determinación experimental del punto de transformación de la sal sólida hidratada. Esta presenta un punto de transformación a la temperatura de 13,5 grados (pagina 123). Inmediatamente después de que esta transformación ha tenido lugar, el producto pierde su solubilidad en agua y queda un sólido de mal aspecto que decolora yodo disolviéndose y precipitando, por adición de

cloruro de bario, sulfato de bario. Se tienen, pues, los conocidos productos de descomposición, azufre y sulfito de manganeso, lo que significa que *no se puede conseguir la preparación de otra sal estable*.

Como hemos visto, el dominio de concentración o, mejor, de riqueza alcohólica, con respecto a las disoluciones de tiosulfato de manganeso, queda dividido en tres zonas. Desde nuestro punto de vista de un equilibrio entre las capacidades de captación de agua del alcohol y del tiosulfato de manganeso pentahidratado, estas tres zonas, de menor a mayor riqueza alcohólica, representan, la primera, *una zona en la que la capacidad de solvatación del tiosulfato es superior a la del alcohol*, por cuyo motivo las moléculas disueltas captan agua del disolvente y al añadir el éter se separan como aceites; la segunda, *es una zona en la que se tiene un equilibrio entre las capacidades de captación de agua*, y en ella el tiosulfato de manganeso que disolvemos cristaliza por adición de éter como tal tiosulfato pentahidratado, sin sufrir modificación alguna; la tercera *corresponde a una superioridad de la capacidad deshidratante del alcohol sobre el tiosulfato de manganeso pentahidratado*. Por ello, el alcohol capta agua de la sal disuelta y, ante la imposibilidad de formarse otra sal estable, se produce la descomposición del soluto por efecto de la deshidratación, descomposición que viene acelerada por la adición de éter, ya que el producto que debiera cristalizar no tiene posibilidad de dar una red cristalina estable.

La zona intermedia, es decir, aquella en la que las capacidades de captación de agua del alcohol y del tiosulfato de manganeso pentahidratado son aproximadamente iguales y que marca la zona de estabilidad del producto, es tan angosta que explica las dificultades con que tropezamos para cristalizar un producto puro, antes de conocer los hechos que hemos venido refiriendo. Del mismo modo, explica el fracaso de las tentativas que se hicieron para conseguir la cristalización del producto por adición de alcohol directamente a la disolución acuosa de tiosulfato de manganeso. En efecto, estas pruebas que se hicieron buscando poder suprimir los tratamientos con acetona que es necesario hacer para conseguir la cristalización del producto por el método que hemos venido empleando, se hicieron añadiendo alcohol de 96 grados en cantidades variables, sobre la disolución acuosa de tiosulfato de manganeso de concentración entre 2 y 2,5 N. Con lo que ahora conocemos es fácil ver que las adiciones de alcohol para conseguir un grado alcohólico de, por ejemplo, 94 grados, que quede dentro de la zona de estabilidad o de equilibrio de capacidades de captación de agua, hubiese tenido que ser de unos 150 c. c. de alcohol de 96 por cada uno de tiosulfato, de las concentraciones dichas, adición desmesurada que nunca llegamos a intentar. Por ello, al añadir el éter no obteníamos sino aceites, ya que la concentración de la disolución alcohólica era inferior a la necesaria para conseguir la cristalización.

Ahora, sin embargo, estamos ya en posesión de los fundamentos teóricos necesarios para abordar la experiencia, cuyo resultado positivo nos suministraría además una prueba para avalar nuestras conclusiones.

En lo que sigue describimos las pruebas realizadas con objeto de estudiar la posibilidad de alcanzar la zona de estabilidad del tiosulfato de manganeso disuelto en alcohol, a partir de una disolución acuosa y, también, como complemento de este estudio, los intentos para situarnos en esta zona, partiendo de disoluciones del producto en alcohol absoluto.

### 5. — ENSAYOS PARA ALCANZAR LA ZONA DE ESTABILIDAD

#### a) A partir de disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso.

Para llevar a cabo los ensayos empleamos una disolución de tiosulfato de manganeso, que valoramos, resultando ser 2,1987 N. Como una disolución 1 N de tiosulfato de manganeso pentahidratado debe tener 257 grs. de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por litro de disolución, la que vamos a emplear tendrá

$$257 \times 2,1987 = 565,06 \text{ grs./litro}$$

o lo que es igual

$$0,565 \text{ grs./c. c.} \simeq 0,6 \text{ grs./c. c.}$$

Una determinación aproximada de la densidad de esta disolución, determinada con la balanza de Mohr, dió como resultado 1,27.

Por tanto, la cantidad de agua que hay en 1 c. c. de la disolución es aproximadamente  $1,27 - 0,6 \simeq 0,67$  gramos.

La cantidad aproximada de alcohol de 100 grados que hay que añadir, pues, a 1 c. c. de esta disolución para que quede un medio alcohólico de, aproximadamente, alcohol de 95,5 grados, es 14,8 c. c.

Para hacer la experiencia operamos del siguiente modo:

Montamos el aparato que empleábamos para la preparación del tiosulfato de manganeso cristalizado, que está representado esquemáticamente en la figura 11. A una cierta cantidad de la disolución contenida en el matraz de 100 c. c. refrigerado con las capas de hielo y sal de los cristalizadores, añadimos la cantidad calculada de alcohol absoluto para que quedase un alcohol de 95,5 grados.

Empleamos la agitación mecánica, buscando conseguir más rápidamente el medio alcohólico homogéneo que es necesario para tener una buena cristalización.

Pusimos en marcha el agitador y, de hora en hora, se paraba y tomábamos una muestra con una pipeta de 5 c. c. Estas muestras se ponían en matraces Erlenmeyer de 25 c. c. (que se habían desecado durante cuatro horas a 130 grados) y se añadía su volumen de éter para cristalizar. Desde luego, los Erlenmeyer estaban sumergidos en un baño refrigerante de hielo y sal que suministraba una temperatura de — 10 grados.

Los resultados de las experiencias se representan en la tabla XXII.

En la primera columna de la tabla se numeran las muestras de disolución en el orden en que se tomaron; en la segunda columna se da el tiempo de agitación a que se han sometido dichas muestras; en la tercera

columna, el número de c. c. de la disolución tomados; en la cuarta columna, los c. c. de éter añadidos para la cristalización, y, finalmente, en la quinta, los resultados de la experiencia después de tres horas de la adición de éter.

TABLA XXII

## ENsayos a PARTIR DE DISOLUCION ACUOSA

Ensayos	Tiempo de agitación	c. c. tomados	éter añadido	Resultados de la cristalización
1	0 horas	5	5	Todo aceites
2	1 "	5	5	Acetos y cristales
3	2 "	5	5	Menos aceites y más cristales
4	3 "	5	5	Aumentan los cristales
5	4 "	5	5	Muy poco aceite y más cristales

De estos resultados se deduce que conforme aumenta el tiempo de agitación disminuye la cantidad de aceite, aumentando la de cristales. Sin embargo, los aceites no llegan a desaparecer por completo después de cuatro horas de agitación, lo que debe ser debido a que al calcular la cantidad justa de alcohol absoluto que es preciso añadir, es difícil retirar las últimas porciones de agua, pues para entonces tenemos ya un alcohol cuya capacidad deshidratante está muy disminuida.

Pruebas hechas con mayor cantidad de alcohol absoluto por cada c. c. de la disolución de tiosulfato de manganeso, dan como resultado que se produce algo de sulfito, lo que se justifica, opuestamente al caso anterior, por una deshidratación excesiva de las primeras porciones que se encuentran con un medio alcohólico de concentración superior a la necesaria.

Con lo anterior queda suficientemente comprobada nuestra hipótesis de equilibrio entre las capacidades de captación de agua del tiosulfato de manganeso y el alcohol etílico.

Con vistas a la preparación del producto cristalizado, el método de añadir alcohol absoluto a la disolución acuosa no es recomendable, por aparecer los cristales mezclados con aceites o con sulfito de manganeso. Naturalmente, en vez de hacer las adiciones de alcohol de una vez, se podía intentar, con fines preparativos, ir llevando paulatinamente la disolución al grado alcohólico preciso, agitando enérgicamente entre adición y adición de alcohol absoluto. Esto que nosotros buscamos para suprimir los tratamientos con acetona que es necesario emplear en el procedimiento de cristalización seguido corrientemente, es tan largo y tedioso que no constituiría ninguna mejora del método, antes bien, un inconveniente mayor que el que se pretende soslayar, por lo que el método de añadir alcohol a la disolución acuosa hasta llevarla a una graduación alcohólica entre 93,5 y 95,5 grados, no es recomendable desde el punto de vista de la preparación del producto cristalino, si bien las experiencias hayan sido

útiles para comprobar algunos puntos discutibles de nuestras interpretaciones.

b) A partir de disoluciones en alcohol absoluto.

Para ello tomamos cierta cantidad de tiosulfato de manganeso y la recristalizamos del modo conocido, disolviendo los cristales en alcohol absoluto y filtrando y recogiendo en frío para tener una disolución homogénea. La valoración dió como resultado un valor de 0,4025 N, anormalmente alto con respecto a los que corrientemente veníamos obteniendo para concentraciones de las disoluciones alcohólicas. Sobre esta cuestión insistiremos más adelante, limitándonos ahora a la descripción de la experiencia que nos ocupa.

A una cantidad de esta disolución alcohólica medida exactamente, añadimos la cantidad justa de agua para que el alcohol absoluto empleado se transformase en alcohol de 95 grados, y pusimos el líquido en el matraz de 100 c. c. del aparato de agitación en frío de la figura 11, que ya estaba preparado con el baño refrigerante, en la forma descrita en otro lugar.

Pusimos en marcha el agitador y tomamos muestras cada hora. Estas muestras, tomadas con una pipeta, contenían en todos los casos un precipitado de sulfito como consecuencia de la descomposición del tiosulfato en el alcohol absoluto antes de llegar al grado alcohólico final, por lo que fueron filtradas y recogidas en frío, con el aparato de la figura 9, hasta pasar transparentes y luego puestas en matraces de 25 c. c. que estaban rodeados de un baño refrigerante de hielo y sal. La cristalización la provocábamos por adición de éter. Los resultados de estos ensayos, comprobados a las tres horas de añadir el éter, se representan en la última columna de la tabla XXIII.

TABLA XXIII

## ENSAYOS A PARTIR DE DISOLUCIONES EN ALCOHOL ABSOLUTO

Ensayos	Tiempo de agitación	c. c. tomados	éter añadido	Resultados de la cristalización
1	0 horas	5	5	Gran cantidad de sulfito
2	1 "	5	5	Tiosulfato y sulfito
3	2 "	5	5	Más tiosulfato y menos sulfito
4	3 "	5	5	" " "

La adición de éter al producto sin agitar, produce, como ya podíamos esperar por algunas pruebas anteriormente reseñadas (ver página 143), la cristalización de los productos de descomposición del tiosulfato.

En el resto de las pruebas la cristalización de tiosulfato va siendo cada vez más notable, sin que llegue a anularse nunca la presencia del sulfito y el azufre. Hay que tener en cuenta que, como hemos dicho, mientras agitamos el producto se va descomponiendo hasta que se alcanza el

grado alcohólico preciso, y aunque filtremos las muestras antes de añadir el éter, en ellas deben existir los productos de descomposición ya formados, pero todavía sin haber adoptado la forma cristalina; de aquí, que siempre el tiosulfato que cristaliza aparece contaminado con mayores o menores cantidades de sulfito.

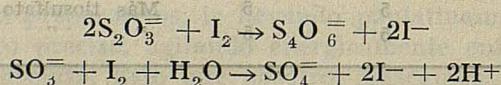
Del mismo modo que antes, esta prueba que no tendría aplicación desde el punto de vista de la perfecta cristalización del tiosulfato de manganeso, sirve para comprobar la exactitud de nuestra interpretación de los fenómenos observados en las disoluciones alcohólicas del compuesto que nos ocupa. Desde luego, los cristales de tiosulfato de manganeso obtenidos aquí, no son las agujas perfectamente formadas que se pueden preparar con el procedimiento de cristalización que recomendamos con fines preparativos en la parte segunda, sino cristales sin forma definida, por observación a simple vista, pero que desde luego dan todas las reacciones características del tiosulfato de manganeso, a las que hemos hecho mención repetidas veces.

#### 6.—ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE DISOLUCIONES DE TIOSULFATO DE MANGANEZO EN ALCOHOL ABSOLUTO

Como hemos visto anteriormente (página 149), una disolución de tiosulfato de manganeso pentahidratado en alcohol absoluto, nos dió una normalidad de 0,4025 N muy superior a la corrientemente alcanzada en otras pruebas. Esta disolución fué filtrada pasadas dos horas desde que se puso el producto sólido con el alcohol y valorada a continuación, mientras que en otras pruebas el tiempo máximo que se tenía el producto en contacto con el alcohol para preparar la disolución no pasaba de una hora.

Este resultado hizo que se repitiese la operación del mismo modo, y después de la valoración, llevada hasta los tintes de paso del engrudo de almidón, para que quede un pequeño exceso de yodo, añadimos un poco de solución al 10 % de cloruro bárico, con lo que se formó un precipitado abundante de sulfato de bario.

En la disolución alcohólica teníamos, pues, una mezcla de tiosulfato y sulfito de manganeso que reaccionan con yodo, según las ecuaciones siguientes:



Como el sulfito gasta doble cantidad de yodo por molécula que el tiosulfato, y de cada molécula de tiosulfato se forma, en la descomposición, una de sulfito, queda explicado que el consumo de yodo sea mayor *con el aparente efecto de dar concentraciones más altas de tiosulfato en las disoluciones alcohólicas que contienen sulfito*.

Con objeto de investigar esta descomposición de tiosulfato de manga-

neso en disoluciones de alcohol absoluto, con el fin de medir la velocidad de esta descomposición, si era posible, hicimos las experiencias siguientes:

Partimos de tiosulfato de manganeso recristalizado, poniendo una cierta cantidad de cristales en contacto con alcohol absoluto enfriado a — 10 grados y filtrando al cabo de media hora para separar los cristales de tiosulfato todavía no disueltos. Inmediatamente tomamos una muestra con una pipeta de 5 c. c. y la valoramos añadiendo un exceso de yodo que se determinó con disolución de tiosulfato sódico. Posteriormente, fuimos tomando muestras, siempre de 5 c. c., a intervalos de tiempo determinados, que fueron valoradas de la misma manera.

Durante todo el tiempo que duró la experiencia la disolución alcohólica se mantuvo a una temperatura entre — 8 y — 10 grados centígrados.

Como la descomposición comienza desde el primer momento, las muestras tomadas a partir de la primera estaban muy opalinas o mostraban un franco precipitado, por lo que antes de valorarlas fueron filtradas en frío, empleando el aparato de la figura 9 que estaba equipado con un embudo de placa filtrante Filt Rosicht del número 4, que llevaba encima del disco poroso otro disco de papel de filtro de filtración lenta. La disolución completamente transparente que pasaba, goteaba sobre 25 c. c. de una disolución de yodo de concentración conocida que se habían puesto en el matraz de destilación con ayuda de una pipeta. Una vez terminada la filtración se lavaba el residuo con unos c. c. de alcohol absoluto enfriado a — 10 grados, con objeto de recoger las últimas gotas de disolución alcohólica que, de otro modo, pudieran quedarse en el vástago del embudo de placa filtrante.

Como el filtrado goteaba ya directamente sobre una disolución de yodo, se evitaba la descomposición que podía sobrevenir entre la filtración y la valoración. El yodo estaba en exceso en todos los casos. Una vez terminada la filtración y el lavado pasábamos el contenido del matraz de destilación a un vaso de precipitados, y el matraz se lavaba varias veces con agua destilada, reuniendo con el contenido del vaso los líquidos de lavado. A continuación el exceso de yodo se valoraba con tiosulfato sódico y engrudo de almidón como indicador.

Con esta valoración teníamos la cantidad de yodo gastada por la mezcla de tiosulfato y de sulfito que había en los 5 c. c. tomados. Para saber la cantidad de sulfito pensamos que como en la reacción con yodo se oxida a sulfato, podíamos precipitar éste con cloruro de bario y recoger y pesar el precipitado de sulfato de bario, si en el líquido no había ninguna incompatibilidad.

En el líquido teníamos, además del sulfato, tetratiónato (producido por la oxidación del tiosulfato con el yodo) y yoduro, como aniones, y como cationes, sodio y potasio, además del manganeso (el sodio procedente de la disolución de tiosulfato sódico empleada para valorar el exceso de yodo; el potasio, del yoduro potásico empleado para preparar la disolución acuosa de yodo, y el manganeso, de la sal investigada).

La precipitación había de hacerse con cloruro de bario, lo cual era factible, ya que tanto las sales de bario de los aniones como los cloruros de los cationes existentes en el líquido son compuestos muy solubles, excepción hecha del sulfato de bario, que es el que nos interesaba precipitar. Además, todos los compuestos que podían formarse son estables en disolución acuosa diluida y ligeramente ácida. Esta acidez proviene de los iones hidrógeno que se liberan en la reacción del sulfito con el yodo, y al único compuesto que podían descomponer era al tetratiónato. Sin embargo, encontramos (10) que los tetratiónatos son estables en medios ácidos y neutros y se descomponen en medios alcalinos, por lo que la pequeña acidez resultante de la reacción con yodo no tiene efectos perjudiciales.

La disolución resultante de la valoración del exceso de yodo queda bastante opalina, lo que atribuimos a la presencia en ella de azufre finamente dividido formado junto al sulfito en la descomposición del tiosulfato de manganeso. Este azufre falseaba los resultados causando variaciones notables en los pesos de sulfato de bario obtenido, a menos que la calcinación del precipitado se prolongase mucho tiempo, y aun con esto no eran buenas las determinaciones. Por ello, la solución resultante de valorar el exceso de yodo se filtró cuantas veces era necesario para que pasase completamente transparente (corrientemente, dos veces era suficiente o, a lo sumo, tres) y entonces se añadía el cloruro de bario gota a gota y agitando, y dejando luego reposar durante veinticuatro horas. Pasado este tiempo se había separado el precipitado en el fondo y el líquido superior estaba transparente. El precipitado era de grano grueso y filtraba bien y rápidamente. Después, se lavaba con agua destilada hasta que no daba reacción de cloruros, y el precipitado se calcinaba en horno eléctrico hasta peso constante.

De la cantidad de sulfato de bario pesada, pasamos a  $\text{SO}_3^=$  en grs. yodo gastado por este sulfito en grs., de aquí a c. c. de yodo 0,1 N, y restando del yodo gastado por la mezcla total, determinado en la yodometría, encontrábamos el yodo gastado por el  $\text{S}_2\text{O}_3^=$  en c. c. 0,1 N.

*De este modo determinábamos el tiosulfato que quedada en la disolución después del tiempo a que correspondía la determinación y haciendo varias determinaciones podíamos seguir el curso de la descomposición.*

El sulfito que determinábamos al estado de sulfato de bario no era el total producido, pues, como ya hemos dicho, a partir de la toma de la primera muestra, todas las demás se filtraban antes de la yodometría, con lo que se retiraba el sulfito ya precipitado. De este modo solamente se determinaba el sulfito que aún se mantenía en disolución, que, restado del valor total, nos daba la cantidad de tiosulfato aún existente.

En las tablas XXIV y XXV damos los resultados de dos experiencias hechas según el procedimiento que acabamos de describir.

TABLA XXIV

DESCOMPOSICION DEL  $S_2O_3Mn \cdot 5H_2O$  DISUELTO  
EN ALCOHOL ABSOLUTO

Muestra	Tiempo en horas	$I_2$ añadido	$S_2O_3Na_2$ gastado	$SO_4Ba$
1	0	25 c. c.	17,43 c. c.	0,0154 grs.
2	1	25	17,06	0,0247
3	3	25	15,89	0,0448
4	5	25	15,22	0,0536
5	7	25	14,42	0,0728

$SO_3^=$ grs.	$I_2$ gastado por el $SO_3^=$ grs.	$I_2$ gastado por el $SO_3^=$ grs.	$I_2$ gastado por la mezcla total c.c. 0,1 N	$I_2$ gastado por el $S_2O_3^=$ c.c. 0,1 N
0,0053	0,01682	1,32	8,97	7,65
0,0085	0,02698	2,13	9,33	7,20
0,0154	0,04889	3,85	10,46	6,61
0,0184	0,05842	4,60	11,10	6,50
0,0250	0,07937	6,25	11,88	5,63

Con los valores que se dan en la tabla XXIV construimos una gráfica, tomando como ordenadas c. c. de la disolución 0,1 N de yodo decolorados solamente por el tiosulfato, y en abscisas el tiempo en horas. Excepto un punto que queda un poco desviado, los valores experimentales definen una curva descendente. Esta está representada en la figura 17.

Si los valores que se emplean para construir la gráfica en coordenadas cartesianas que acabamos de exponer, se llevan a dos ejes logarítmicos, se obtiene una línea recta que permite hallar la ecuación de descomposición del tiosulfato de manganeso. Esto se representa en la figura 18.

Como en esta gráfica (y en la anterior en coordenadas cartesianas) tenemos muy pocos puntos, procedimos a hacer una segunda experiencia con objeto de obtener más valores y poder comprobar si el transcurso de la descomposición es realmente exponencial.

Los valores numéricos de esta segunda experiencia se dan en la tabla XXV y se representan gráficamente en las figuras 19 y 20.

También aquí hay un punto que aparece algo desviado, pero los restantes valores definen, sin ninguna duda, una línea recta en el caso de la representación logarítmica. De esta segunda gráfica calculamos la ecuación que rige el proceso de descomposición.

Para ello sabemos que la ecuación de una recta en un sistema logarítmico en el que como ordenadas hemos tomado  $\log C$  y como abscisas

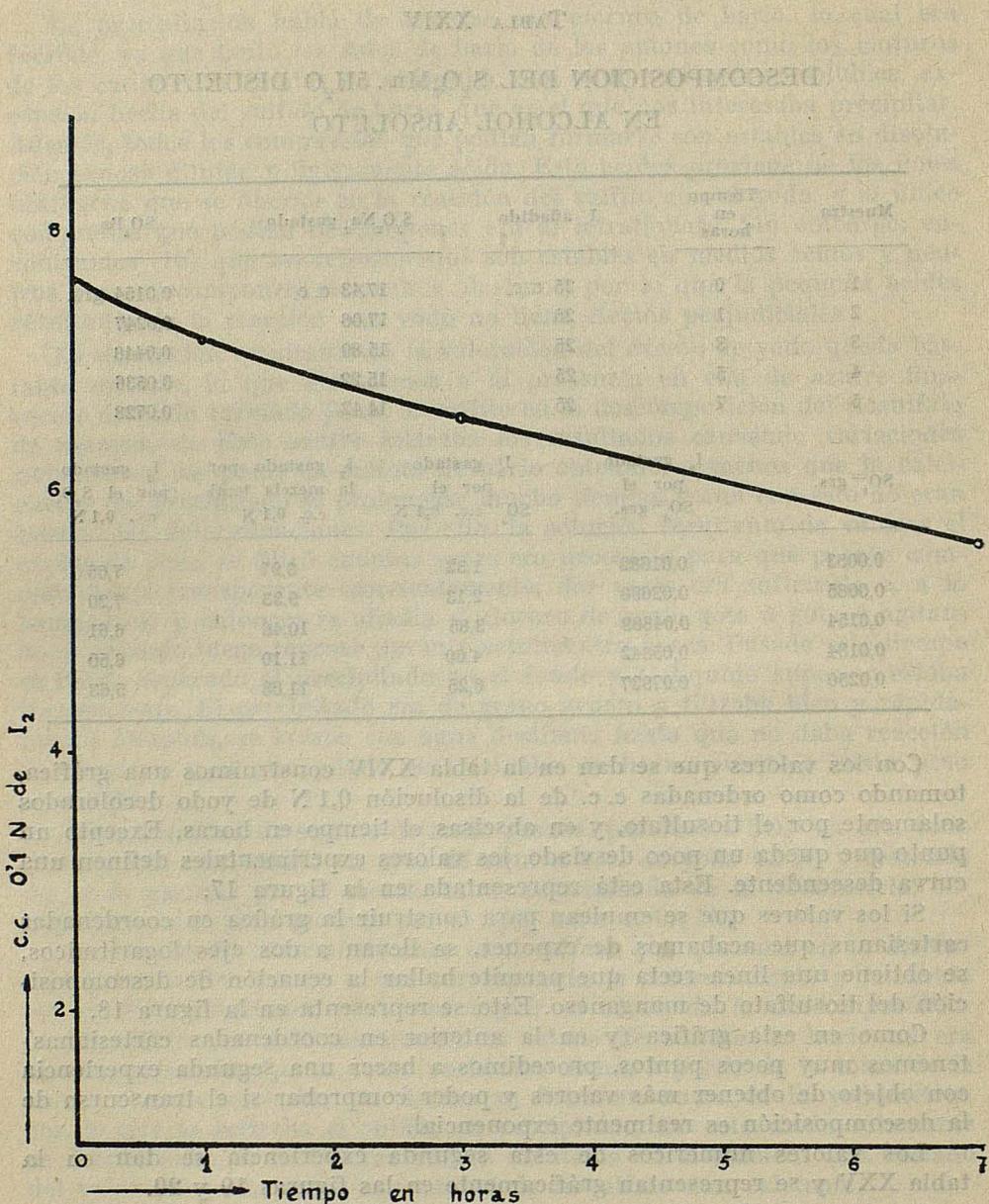


FIG. 17

que muestra el proceso de descomposición del 2-oxo-3-ino. De esta figura se observa que la descomposición es un proceso logarítmico.

DESCOMPOSICION DEL  $S_2O_3^{2-} + H_2O$  DISOLVENTE  
EN ALCOHOL ABSOLUTO

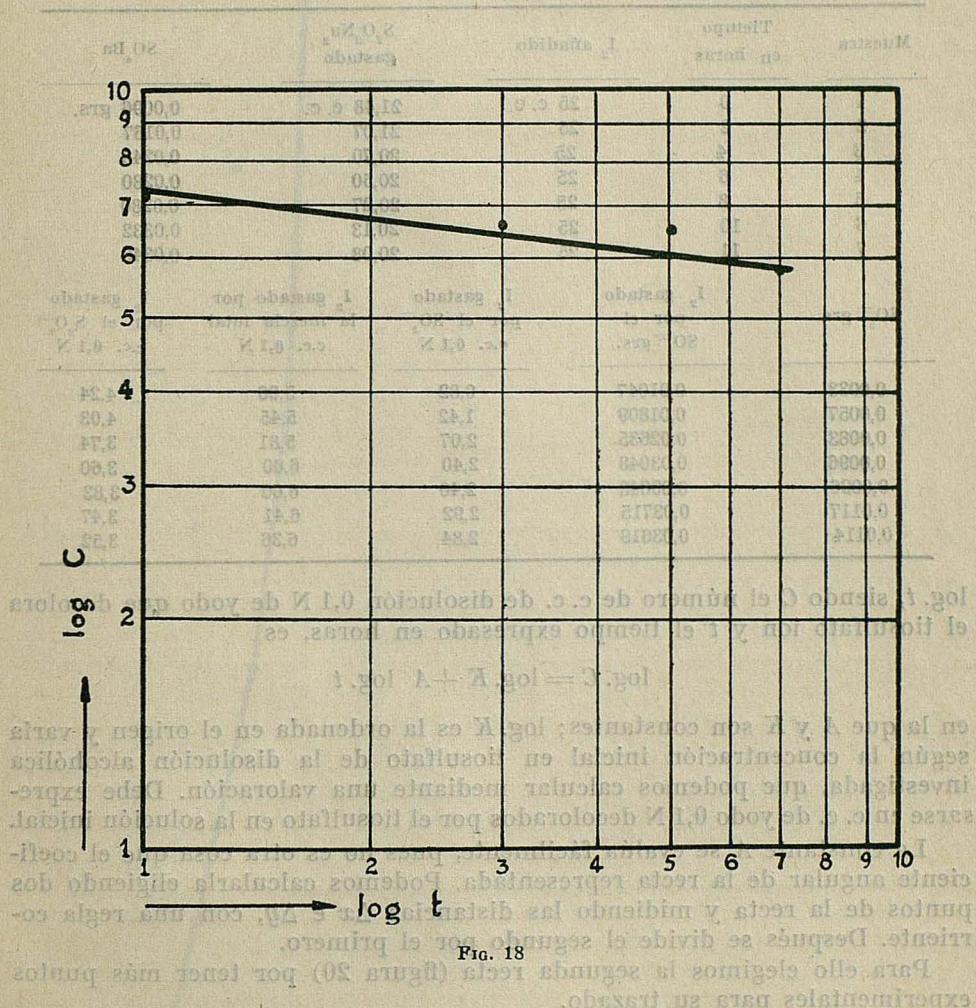


FIG. 18

$$C = A t^{-0.995}$$

TABLA XXV

DESCOMPOSICION DEL  $S_2O_3Mn \cdot 5H_2O$  DISUELTO  
EN ALCOHOL ABSOLUTO

Muestra	Tiempo en horas	$I_2$ añadido	$S_2O_3Na_2$ gastado	$SO_4Ba$
1	0	25 c. c.	21,48 c. c.	0,0096 grs.
2	2	25	21,07	0,0167
3	4	25	20,70	0,0243
4	6	25	20,50	0,0280
5	8	25	20,27	0,0280
6	10	25	20,13	0,0332
7	11	25	20,08	0,0343
$SO_3$ grs.		$I_2$ gastado por el $SO_3$ grs.	$I_2$ gastado por el $SO_3$ c.c. 0,1 N	$I_2$ gastado por la mezcla total c.c. 0,1 N
0,0033		0,01047	0,82	5,06
0,0057		0,01809	1,42	5,45
0,0083		0,02635	2,07	5,81
0,0096		0,03048	2,40	6,00
0,0096		0,03048	2,40	6,00
0,0117		0,03715	2,92	6,41
0,0114		0,03619	2,84	6,36
				4,24
				4,03
				3,74
				3,60
				3,83
				3,47
				3,52

log.  $t$ , siendo  $C$  el número de c. c. de disolución 0,1 N de yodo que decolora el tiosulfato ion y  $t$  el tiempo expresado en horas, es

$$\log. C = \log. K + A \log. t$$

en la que  $A$  y  $K$  son constantes; log.  $K$  es la ordenada en el origen y varía según la concentración inicial en tiosulfato de la disolución alcohólica investigada, que podemos calcular mediante una valoración. Debe expresarse en c. c. de yodo 0,1 N decolorados por el tiosulfato en la solución inicial.

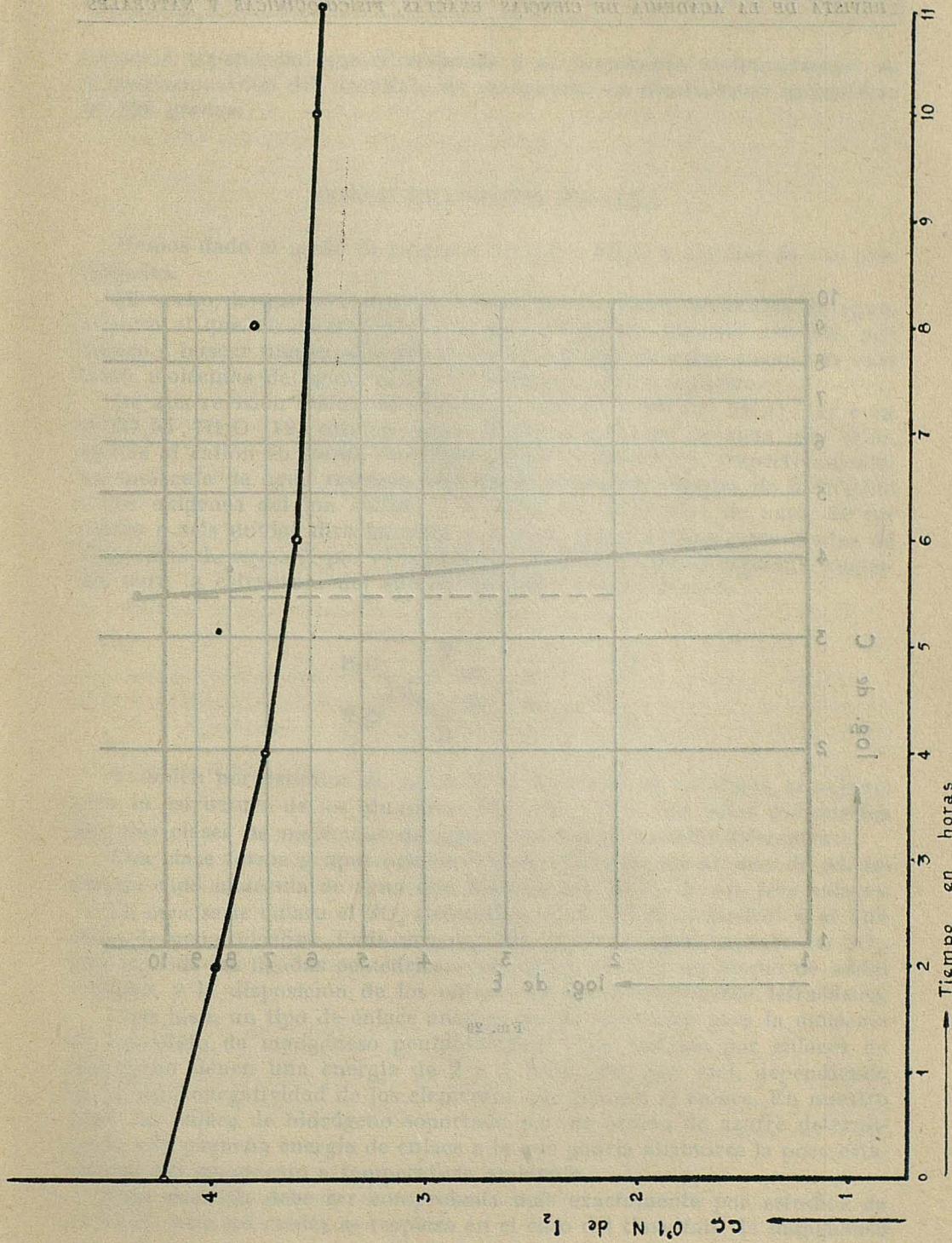
La constante  $A$  se evalúa fácilmente, pues no es otra cosa que el coeficiente angular de la recta representada. Podemos calcularla eligiendo dos puntos de la recta y midiendo las distancias  $\Delta x$  e  $\Delta y$ , con una regla corriente. Despues se divide el segundo por el primero.

Para ello elegimos la segunda recta (figura 20) por tener más puntos experimentales para su trazado.

$$A = \frac{-0,60}{6,50} = -0,092$$

Sustituyendo este valor en la ecuación de la recta y pasando de los logaritmos a los números, tenemos

$$C = Kt^{-0,092}$$



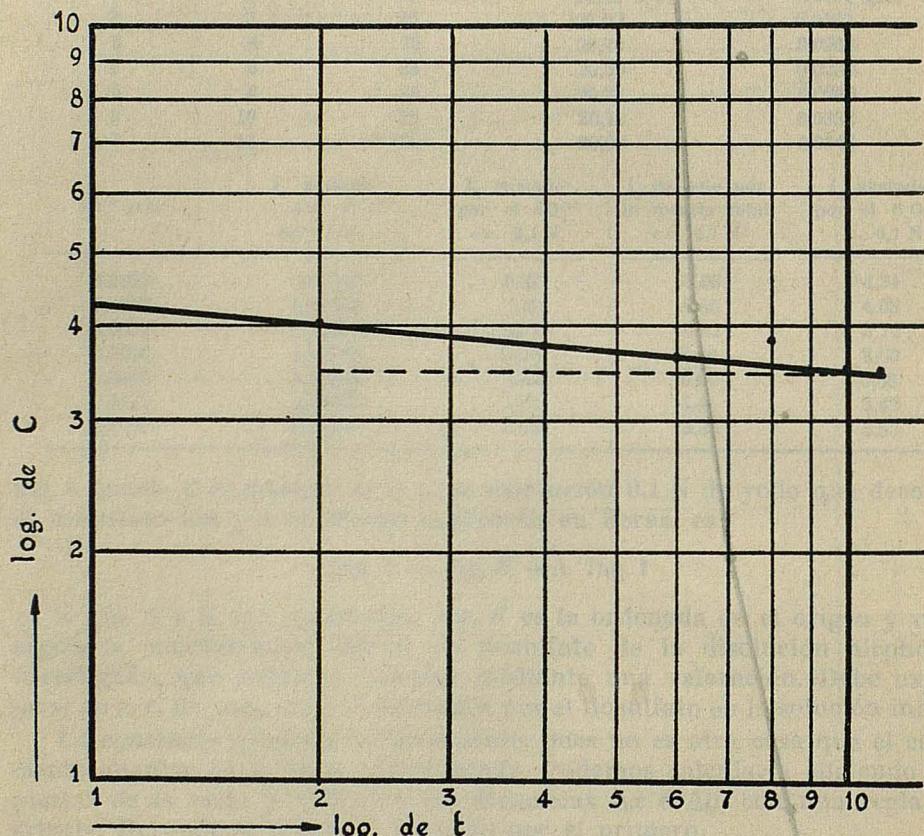


FIG. 20

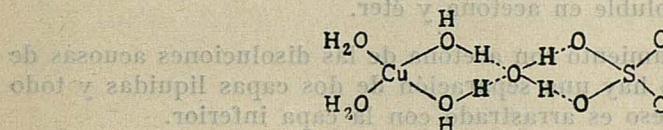
ecuación exponencial que corresponde a un transcurso monomolecular de la descomposición del tiosulfato de manganeso en disoluciones alcohólicas de 100 grados.

### CONSIDERACIONES FINALES

Hemos dado el modo de preparar  $S_2O_3Mn \cdot 5H_2O$  y algunas de sus propiedades.

El hecho de que el compuesto cristalice con cinco moléculas de agua, número al que no corresponde ninguna ordenación espacial definida, nos indujo a buscar una explicación al modo probable de estar dispuestas esas cinco moléculas de agua en la red cristalina del compuesto.

De una revisión bibliográfica procede que en el  $SO_4Cu \cdot 5H_2O$  (11) y en el  $SO_4Ni \cdot 7H_2O$  (12) existen cuatro y seis moléculas de agua que están unidas al catión en forma cuadrada planar y octaédrica, respectivamente. La molécula de agua restante está unida mediante puentes de hidrógeno a dos oxígenos del ion sulfato y a otras dos moléculas de agua de las cuatro o seis unidas directamente al catión. Estos hechos, procedentes de diagramas de rayos X por el método de oscilación, dan el siguiente esquema para la estructura del sulfato de cobre pentahidratado:



También por estudios de rayos X se encontró un resultado semejante para la estructura de los alumbres (13), (14) y (15). En estos compuestos hay dos clases de moléculas de agua cristalográficamente diferentes:

Una clase forma grupos octaédricos alrededor de los átomos de Al, teniendo cada molécula de agua una distribución plana de sus tres enlaces.

La otra serie enlaza el  $SO_4$  (tetraedro) al  $Al \cdot 6H_2O$  (octaedro) y al átomo de metal alcalino. Cada una de estas  $H_2O$  toca dos oxígenos del  $SO_4$ , una  $H_2O$  de las ligadas octaédricamente al aluminio y un átomo de metal alcalino, y la disposición de los enlaces es aproximadamente tetraédrica.

Pues bien, un tipo de enlace análogo puede suponerse para la molécula de tiosulfato de manganeso pentahidratado. Las uniones por enlaces de hidrógeno tienen una energía de 2 a 8 Kcal. (16) por mol, dependiendo de la electronegatividad de los elementos que forman el enlace. En nuestro caso, un enlace de hidrógeno soportado por un átomo de azufre determinaría una pequeña energía de enlace a la que podría atribuirse la poca estabilidad del compuesto a temperatura ambiente.

Esta cuestión debe ser comprobada más exactamente por estudios de rayos X, para los cuales se tropieza en el caso del tiosulfato de manganeso

con el grave inconveniente de la inestabilidad de la sal a la temperatura ambiente.

Por ello, nos proponemos hacer de esta cuestión el tema de un futuro estudio, en el momento en que dispongamos de una técnica adecuada a las condiciones que impone el producto a investigar.

#### CONSIDERACIONES FINALES

#### CONCLUSIONES

*Primera.* — Hemos preparado por primera vez un tiosulfato de manganeso cristalizado que responde a la fórmula  $S_2O_3Mn.5H_2O$ .

*Segunda.* — Esta sal no es estable a la temperatura ambiente, siendo su punto de descomposición 13,5 grados centígrados. Inmediatamente por encima de esta temperatura se descompone en azufre y sulfito de manganeso.

*Tercera.* — La sal presenta todas las propiedades características de los tiosulfatos, dando todas las reacciones de los dos iones que la constituyen.

*Cuarta.* — El tiosulfato de manganeso pentahidratado es soluble en agua y en alcohol e insoluble en acetona y éter.

*Quinta.* — En el tratamiento con acetona de las disoluciones acuosas de tiosulfato de manganeso hay una separación de dos capas líquidas y todo el tiosulfato de manganeso es arrastrado con la capa inferior.

*Sexta.* — La acción de la acetona sobre estas capas inferiores es solamente deshidratante.

*Séptima.* — En las disoluciones alcohólicas de tiosulfato de manganeso pentahidratado, pueden distinguirse tres zonas: a), de riqueza alcohólica menor de 93,5 grados, en la que la adición de éter separa aceites; b), entre 93,5 y 95,5, en la que la adición de éter provoca la cristalización de la sal, y c), de riqueza superior a 95,5 grados, zona de inestabilidad de la sal disuelta, en la que la adición de éter produce la separación de azufre y sulfito de manganeso.

*Octava.* — Las tres zonas mencionadas representan: a), el intervalo en el que la capacidad de captación de agua del tiosulfato de manganeso es superior a la del alcohol; b), la zona en la que las capacidades deshidratantes se igualan sensiblemente, y c), la zona de superioridad deshidratante del alcohol.

*Novena.* — El paso de una zona a otra, de las tres en que dividimos las soluciones alcohólicas, es reversible dentro de las posibilidades experimentales.

*Décima.* — La separación de aceites que tiene lugar en a) se verifica cuando la cantidad de agua es la exactamente precisa, formándose un aceite que lleva 10 moléculas de agua por cada una de pentahidrato. No puede formarse un solvato más pobre en agua en las condiciones de trabajo.

*Undécima.* — La descomposición de las disoluciones alcohólicas de tiosulfato de manganeso en alcohol de 100 grados, transcurre con una velocidad dada por la ecuación

$$C = K t^{-0.092}$$

en la que  $C$  es el número de c. c. de yodo 0,1 N que decolora el tiosulfato que queda en disolución al cabo de un tiempo  $t$  expresado en horas.  $K$  representa el número de c. c. de la misma solución de yodo 0,1 N que decolora el tiosulfato que hay en la disolución en el momento inicial.

Zaragoza, abril de 1950

*Laboratorios de Química Inorgánica  
de la Facultad de Ciencias*

B I B L I O G R A F I A

- (1) G. VORTMANN y C. PADBERG. — Ber. 22, 2.641, 1889.
- (2) A. FOCK y K. KLUSS. — Ber. 23, 534, 1890.
- (3) A. ARA. — *Anales Soc. Esp. Fis. Quím.* XLIII, 427, 1.135, 1947. Rev. Universidad, núm. 3, 1947. Zaragoza.
- (4) O. DEINES y E. CHRISTOPH. — *Zeit. anorg. allgm. Chem.*, 213, 209, 1933.
- (5) J. MARTÍN SAURAS. — *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*. Ser. 2.<sup>a</sup> T. III.
- (6) S. U. PICKERING. — *J. Chem. Soc.* 63. 890. 1893.  
F. RÜDOLF. — *Pogg. Ann.* 116, 67, 1862.  
R. DIETZ. — *Abh. Phys. tech. Reichsants.*  
Tomadas de J. W. MELLOR. Tomo II, pág. 500.
- (7) TREADWELL. — Edición Española. Tomo II, pág. 104.
- (8) J. MITCHELL. — *Anal. Chem.* 21. núm. 4, 448, abril 1949.
- (9) H. BRITZINGER y C. RATANARAT. — *Zeit. anorg. allgm. Chem.*, 222, 113, 1935.
- (10) O. DEINES y E. CHRISTOPH. — (1. c.).
- (11) C. A. BEEVERS y H. LIPSON. — *Proc. Roy. Soc.* 146 A, 570, 1934.
- (12) GLASSTONE. — *Textbook of Physical Chemistry*. Abril 1946, 2.<sup>a</sup> ed., págs. 397-98.
- (13) H. LIPSON y C. A. BEEVERS. — *Proc. Roy. Soc.* 148 A, 664, 1935.
- (14) H. LIPSON. — *Phil. Mag.* 19, 887, 1935.
- (15) H. LIPSON. — *Proc. Roy. Soc.* 151 A, 347, 1935.
- (16) GLASSTONE. — (1. c.), pág. 113.