

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

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO XXII



1967



# INDICE

	<u>Págs.</u>
PASCUAL ROYO GRACIA. — <i>Aportaciones a la química de <math>TiOCl_2</math> y <math>TiCl_4</math></i> .....	9
JOSÉ GARAY DE PABLO. — <i>Integración en espacios topológicos</i> ... ..	81
MARÍA CARMEN CALVO LOREA. — <i>Influencia de los fenómenos de deficiencia sobre la estructura de los plastos</i> ... ..	125
FERMÍN GÓMEZ BELTRÁN y SANTIAGO ALVAREZ PÉREZ. — <i>Balanza para la medida de susceptibilidades magnéticas</i> ... ..	151
MARÍA DEL PILAR LAGUÍA MINGUILLÓN. — <i>El material celulósico en escamas peltadas</i> ... ..	171
F. GARCÍA HÉGARDT. — <i>Los agentes de la fermentación vínica en la zona de Aragón. Características fundamentales</i> ... ..	175
J. R. DE F. MONEO, M. QUINTANILLA y MARÍA J. YZUEL. — <i>Estudio comparativo de diversos procedimientos para la corrección automática de instrumentos ópticos</i> ... ..	179
J. R. DE MONEO, MARÍA J. YZUEL y M. QUINTANILLA. — <i>Estudio de un criterio numérico para valorar la imagen de un sistema óptico...</i>	183
H. MASCART. — <i>Les modules topologiques: Résultats récents</i> ... ..	189



## SEÑORES ACADEMICOS

### JUNTA DE GOBIERNO

PRESIDENTE: Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto.  
VICEPRESIDENTE: Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué.  
TESORERO: Ilmo. Sr. D. Celso Gutiérrez Losa.  
BIBLIOTECARIO: Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras.  
VICESECRETARIO: Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño.  
SECRET. PERPETUO: Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas.

### ACADEMICOS NUMERARIOS

#### *Sección de Exactas*

Excmo. Sr. D. Teodoro Ríos Balaguer. (Medalla n.º 25). Independencia, 25.  
Ilmo. Sr. D. José M.<sup>a</sup> Iñiguez Almech. (Medalla n.º 19). Bolonia, 4.  
Ilmo. Sr. D. José Estevan Ciriquian. (Medalla n.º 4). Ponzano, 16.  
Excmo. Sr. D. Santiago Amado Lóriga. (Medalla n.º 10). General Mayan-  
día, 2.  
Ilmo. Sr. D. Rafael Rodríguez Vidal. (Medalla n.º 22). Fernando el Cató-  
lico, 6.  
Ilmo. Sr. D. Baltasar Rodríguez Salinas. (Medalla n.º 1). Arzobispo Apaolaza, 20.  
Ilmo. Sr. D. Juan Sancho de San Román. (Medalla n.º 13). San Juan de la Cruz, 19.  
Ilmo. Sr. D. Antonio Plans y Sanz de Bremond. (Electo). Independencia, 32.  
Ilmo. Sr. D. Alberto Viader Muñoz. (Medalla n.º 7). San Miguel, 10.

#### *Sección de Físico-Químicas*

Ilmo. Sr. D. Vicente Gómez Aranda. (Medalla n.º 5). Independencia, 18.  
Ilmo. Sr. D. Gonzalo González Salazar Gallart. (Medalla n.º 29). Capitán Portolés, 20.  
Ilmo. Sr. D. Juan Martín Sauras. (Medalla n.º 11). Calvo Sotelo, 25.  
Ilmo. Sr. D. Julián Bernal Nievas. (Medalla n.º 2). Plaza de Aragón, 10.  
Ilmo. Sr. D. Mariano Tomeo Lacrué. (Medalla n.º 8). General Mola, 45.  
Ilmo. Sr. D. Celso Gutiérrez Losa. (Medalla n.º 20). Blancas, 2.



Excmo. Sr. D. Juan Cabrera Felipe. (Medalla n.º 23). Plaza Santa Engracia, 1.

Ilmo. Sr. D. Justiniano Casas Peláez. (Medalla n.º 14). Calvo Sotelo, 11-D.

Ilmo. Sr. D. Rafael Usón Lacal (Electo). Paseo Calvo Sotelo, 21.

#### *Sección de Naturales*

Ilmo. Sr. D. Agustín Alfaro Moreno. (Medalla n.º 27). Zumalacárregui, 10

Excmo. Sr. D. Ramón Esteruelas Rolando. (Medalla n.º 15). Independencia, 4.

Ilmo. Sr. D. Jesús Sainz y Sainz Pardo. (Medalla n.º 6). Moncasi, 12.

Ilmo. Sr. D. Fernando Cámara Niño. (Medalla n.º 21). Almagro, 7.

Excmo. Sr. D. Francisco Pascual de Quinto. (Medalla n.º 30). General Mola, 32.

Ilmo. Sr. D. Angel Sánchez Franco. (Medalla n.º 9). Royo, 23.

Ilmo. Sr. D. Cruz Rodríguez Muñoz. (Electo). Arzobispo Apaolaza, 20.

Ilmo. Sr. D. Santiago Baselga Aladrén. (Electo). Alfonso I, 25.

Ilmo. Sr. D. José M.<sup>a</sup> Ruiz Tapiador Martínez. (Electo). Marina Moreno, 14.

### ACADEMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

#### *Sección de Exactas*

Dr. D. Pedro Abellanas Cebollero. Ibáñez Martín, 1. Madrid.

Dr. D. Roberto Araújo García. Peñuelas, 11. Madrid.

Dr. D. José Javier Etayo Miqueo. Conde de Peñalver, 80. Madrid.

Dr. D. Pedro Pi y Calleja. Aribau, 135. Barcelona.

#### *Sección de Físico-Químicas*

Dr. D. Simón Benítez Padilla. Pérez Galdós, 9. Las Palmas.

Dr. D. Julio Palacios Martínez. Serrano, 157. Madrid.

Dr. D. Emilio Jimeno Gil. Marqués de Urquijo, 34. Madrid.

Dr. D. José M.<sup>a</sup> González Barredo. Chicago. Estados Unidos.

Dr. D. Mariano Velasco Durantez. Plaza de Núñez de Arce, 7. Barcelona.

Dr. D. Juan-Bautista Bastero Beguiristain. Pérez Galdós, 5. Bilbao.

Dr. D. Alberto Galindo Teixeira. Madrid.

#### *Sección de Naturales*

Dr. D. Rafael Ibarra Méndez. Plaza Alonso Martínez, 2. Madrid.

Ing. Dr. D. José Cruz Lapazarán Beguiristain. Ferraz, 57. Madrid.

Ing. Dr. D. Mariano Berdún Clavería. P. Huesca, 6. Huesca.

Ing. Dr. D. Alfonso Osorio Rebellón. Princesa, 15. Madrid.

Ing. Dr. D. José M.<sup>a</sup> Ríos García. Hermosilla, 44. Madrid.



ACADEMICOS CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

*Sección de Exactas*

Dr. Gastón Julia. Versailles. (Francia).

*Sección Físico-Químicas*

Dr. Charles Henry. París. (Francia).

*Sección de Naturales*

Dr. Eugenio Seguy. París. (Francia).

Dr. Henry Gaussen. Toulouse. (Francia).



## APORTACIONES A LA QUIMICA DE $\text{TiOCl}_2$ Y $\text{TiCl}_4$

P O R

PASCUAL ROYO GRACIA\*

### I. Aportaciones a la química del oxodicloruro de titanio (IV). $\text{TiOCl}_2$

#### Introducción bibliográfica

Hasta época reciente no parece haberse logrado evidencia indiscutible sobre la existencia de  $\text{TiOCl}_2$ . Así, la literatura más antigua establece que haciendo pasar una mezcla de oxígeno y cloruro de titanio (IV) por un tubo al rojo, se forma un sólido de composición  $\text{TiO}_2 \cdot \text{TiOCl}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  (1) o que por acción de cloro sobre nitruro de titanio, en presencia de trazas de humedad, se obtienen cristales de un producto amarillo de composición  $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{TiO}_2$  (2) y finalmente, la investigación sistemática de la acción del oxígeno sobre el cloruro de titanio (IV) en un tubo de descarga, revela que conduce a productos amarillos o pardos, los primeros de los cuales se dice que pertenecen al sistema  $\text{TiCl}_4 - \text{TiO}_2$ , mientras los productos pardos se consideran como mezclas de  $\text{TiOCl}_2$  y  $\text{TiOCl}$  (3).

Mucho más recientemente (4), se describe la preparación de  $\text{TiOCl}_2$  por hidrólisis parcial de cloruro de titanio (IV), aunque este procedimiento suele conducir a mezclas de una serie de productos. Probablemente, la primera preparación de  $\text{TiOCl}_2$  en razonable estado de pureza es la que hace uso de la reacción entre  $\text{Cl}_2\text{O}$  y  $\text{TiCl}_4$  (5). Más recientemente, Ehrlich y Engel describen un procedimiento más cómodo (6) basado en la adición a cloruro de titanio (IV) líquido de óxido de arsénico (III) sólido, pulverizado y con agitación, seguida de la filtración y lavado con pentano y eliminación en vacío de los restos de líquido de lavado.

Este es el método preparativo que hemos utilizado a lo largo de nuestro trabajo. Como en el curso de las distintas preparaciones realizadas hemos hecho algunas nuevas observaciones, reseñamos a continuación lo más destacado, para entrar después en la exposición de nuestros resultados. Estos se refieren al estudio de las reacciones del oxodicloruro de titanio (IV) con una serie de compuestos inorgánicos y orgánicos, que responden en todos los casos a la fórmula general X-H, con los que tienen lugar dos tipos principales de reacciones:

1. — Reacciones en las que los grupos X sustituyen a átomos de cloro, conservándose el esqueleto polímero  $(-\text{Ti}-\text{O}-)_x$ .
2. — Transformaciones más profundas en las que la sustitución va acompañada de rotura de los enlaces  $\text{Ti}-\text{O}$  de la cadena polímera y que conducen a productos diferentes según las características de X.

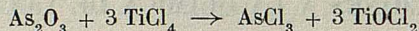
\* El presente trabajo es la Tesis Doctoral del autor. Fue dirigida por el Prof. Dr. R. Usón y leída el 15 de septiembre de 1966.



## Discusión de los resultados

### 1. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de arsénico (III).

Operando como se ha mencionado (6) y se describe detalladamente en el Ensayo 1, págs. 49, según la reacción:



trabajando con exclusión de la humedad y con agitación magnética, la adición de óxido de arsénico (III) al cloruro de titanio (IV) no parece producir al principio ningún cambio, pero conforme progresa la adición de óxido, se observa la formación creciente de un producto amarillo hasta que la agitación se hace difícil, si la cantidad de  $As_2O_3$  añadido es suficientemente grande.

El producto se filtra con exclusión de la humedad y se lava con ciclohexano. Cuando se utiliza éter de petróleo, el producto se colorea (Ehrlich y Engel hacen análoga observación al lavar con pentano (6), sin indicar sus causas). Hemos determinado que la coloración se debe a reacción con compuestos orgánicos de azufre presentes en el disolvente, por lo que utilizamos ciclohexano para cromatografía como líquido de lavado. Tampoco se produce coloración cuando se eliminan los compuestos de azufre por lavados ácidos. Los restos de líquidos de lavado se eliminan por paso de aire seco a través del filtro.

La siguiente tabla da los resultados de tres diferentes preparaciones. Véanse los datos analíticos en Ensayo 1, Exps. 1, 2 y 3, págs. 49-53.

TABLA I

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido Relación Ti/Cl
	$As_2O_3$ grs.	$TiCl_4$ mls.	
1	3,31	25	$Ti_{1.00}Cl_{1.98}$
2	5,34	40	$Ti_{1.00}Cl_{1.99}$
3	6,84	50	$Ti_{1.00}Cl_{1.96}$

Si la preparación se hace a temperatura superior a la ambiente, por ejemplo a la temperatura de reflujo del cloruro de titanio (IV), se observa un ennegrecimiento progresivo del sólido separado a la vez que, como se refleja en la siguiente Tabla, la relación Ti/Cl se va haciendo mayor.

TABLA II

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido Relación Ti/Cl
	$As_2O_3$ grs.	$TiCl_4$ mls.	
4	2,12	30	$Ti_{1.00}Cl_{1.61}$
5	2,17	20	$Ti_{1.00}Cl_{1.52}$
6	3,16	—	$Ti_{1.00}Cl_{1.43}$

Evidentemente, la acción de la temperatura provoca la descomposición del oxodicloruro de titanio (IV) con formación de productos cada vez más pobres en cloro. La exp. 6 se refiere al calentamiento de una muestra de oxodicloruro de titanio (IV) seco.

La falta de estabilidad térmica es conocida y citada en la literatura ya mencionada (5,6) pero siempre se han indicado temperaturas de descomposición más elevadas. Con objeto de obtener mejor información sobre esta cuestión, procedimos a estudiar el proceso con ayuda del método termogravimétrico.

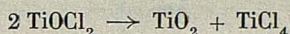


## 2. Termogravimetría del oxodicloruro de titanio (IV).

Se utilizó una termobalanza ADAMEL Tipo TH 59, Modelo 2, registro Tipo B y se operó como se describe en el Ensayo 2, pág. 110, unas veces en atmósfera de nitrógeno seco y otras en anhídrido carbónico seco.

Las curvas de las figs. 12 y 13, págs. 51 y 52 son típicas de uno u otro caso, en las que se pone de manifiesto que la descomposición térmica se inicia a unos 60°C en atmósfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente (unos 20°C) en atmósfera de anhídrido carbónico y es prácticamente completa al alcanzar los 300°C.

El proceso que tiene lugar puede representarse por la ecuación:



y como el cloruro de titanio (IV) es volátil, el residuo que se obtiene finalmente debe ser dióxido de titanio. Efectivamente, su análisis arroja los resultados que se recogen en la siguiente tabla.

TABLA III

Exp.	Muestra mgrs.	Residuo mgrs.	% $\text{TiO}_2$ del residuo
7	247,33	78,10	100,82
8	249,80	74,80	100,19

De acuerdo con esto, los debyogramas del residuo coinciden con el del  $\text{TiO}_2$ , figura 25 A, pág. 64.

Cuando se opera en atmósfera de nitrógeno, el residuo obtenido a temperaturas finales de 400 a 500°C es negro azulado y el debyograma correspondiente fig. 25 B, pág. 64, presenta nuevas líneas, atribuibles al nitruro de titanio, lo que coincide con el color oscuro indicado (51). Como se observa en la fig. 12, pág. 51, la composición de este residuo ha de ser muy próxima a  $\text{TiO}_2$ , lo cual revela una nitruración superficial pero perceptible a la vista y naturalmente, por difracción de rayos X. El posterior tratamiento de este residuo a temperaturas más elevadas hasta 900 a 1.000 °C conduce a la desaparición del nitruro de titanio y recuperación del color blanco, dejando  $\text{TiO}_2$  como único residuo, según revelan los datos analíticos.

## 3. Solubilidad del oxodicloruro de titanio (IV) en disolventes orgánicos.

Cuando se expone el oxodicloruro de titanio (IV) al aire húmedo absorbe agua rápidamente y se recubre pronto de un líquido siruposo. Cuando se vierte en exceso de agua, se disuelve completamente con hidrólisis. Por lo tanto, todos los disolventes empleados se anhidrizaron previamente con un agente deshidratante adecuado, como se describe en el Ensayo 3, pág. 112, junto con los restantes detalles referentes al modo de operar. Los datos cualitativos obtenidos se recogen en la tabla IV.

De lo anterior se deduce que de los líquidos ensayados, salvo el agua que da lugar a descomposición por hidrólisis, solamente acetona y cloroformo, ya en frío y acetato de etilo, en caliente, disuelven algo de oxodicloruro de titanio (IV).

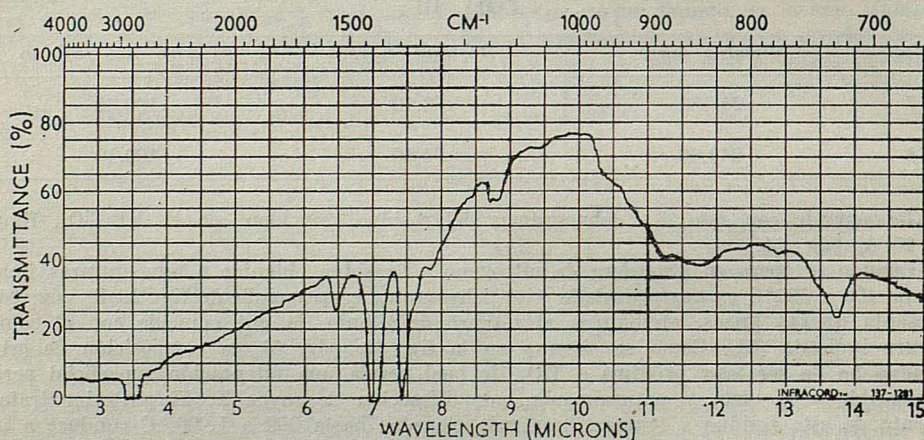
## 4. Espectro infrarrojo y estructura del oxodicloruro de titanio (IV).

El espectro se tomó con un aparato Infracord 137, de Perkin Elmer, empleando la técnica del Nujol, según se describe en el Ensayo 4, pág. 113, y con una velocidad de registro de 3 minutos.

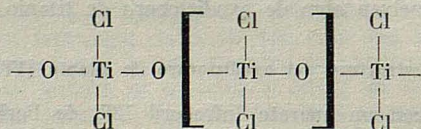


TABLA IV

Disolvente	Color de la disolución	Solubilidad frío caliente	
Acetona ... ..	amarilla	sol.	sol.
Cloroformo ... ..	incolora	sol.	sol.
Tetracloruro de carbono ...	—	ins.	ins.
Sulfuro de carbono ... ..	—	ins.	ins.
Eter etílico ... ..	incolora	p. s.	p. s.
Alcohol etílico ... ..	incolora	ins.	p. s.
Eter de petróleo ... ..	amarilla	ins.	p. s.
Ciclohexano ... ..	—	ins.	ins.
Xilol ... ..	incolora	p. s.	p. s.
Benceno ... ..	rosa débil	p. s.	p. s.
Acetato de etilo ... ..	incolora	p. s.	sol.


 FIG. 1. — Espectro infrarrojo de  $TiOCl_2$  (en Nujol)

El espectro se representa en la fig. 1 y, salvo las bandas correspondientes al Nujol, solamente presenta una banda de absorción muy ancha entre 800 y 900  $cm^{-1}$ . La banda localizada en 1.550  $cm^{-1}$  se debe a una ligera hidrólisis, lo que es comprensible dada la higroscopicidad de la sustancia. La banda correspondiente al enlace  $Ti-Cl$  no puede aparecer, pues cae fuera del intervalo en que trabaja nuestro aparato, de modo que la banda entre 800 y 900  $cm^{-1}$  se adscribe a la vibración de valencia  $Ti-O$ , múltiplemente degenerada (7). La banda correspondiente al enlace  $Ti-Cl$ , aparece en 425  $cm^{-1}$  (5). Esto permite atribuir al oxodiclорuro de titanio (IV) la estructura de un alto polímero con una cadena infinita  $-Ti-O-Ti-O-$  y las restantes valencias del titanio saturadas por cloro, según:



de acuerdo con su falta de solubilidad.



5. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido fórmico anhidro.

Si se vierte ácido fórmico anhidro sobre oxodicloruro de titanio (IV) a temperatura ambiente y con exclusión de la humedad, ambos productos comienzan a reaccionar en cuanto se ponen en contacto, lo que se pone de manifiesto por el desarrollo de calor perceptible al tacto. Si se calienta la mezcla a reflujo (véase Ensayo 5, pág. 114) el sólido se disuelve completamente y se forma una disolución de color verde claro de la que, si se continúa la ebullición, precipita al cabo de unos minutos un sólido blanco y de muy fino tamaño de partícula. Se observa, además, que desde el primer momento del calentamiento tiene lugar un desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso.

El análisis del sólido blanco, una vez filtrado, lavado y secado por paso de aire seco, revela que no contiene ión cloruro y le corresponde la composición estequiométrica siguiente:

TABLA V

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$TiOCl_2$ grs.	$HCOOH$ mls.	
9	2,12	20	$Ti_2O_{3,02}(HCOO)_{1,96}$
10	3,01	20	$Ti_2O_{3,04}(HCOO)_{1,92}$

Es decir, parece tener lugar una sustitución de iones cloruro por formiato, pero el proceso no se limita a este intercambio, sino que se produce una modificación más profunda, como se deduce del cambio de fórmula bruta, de  $TiOA_2$  a  $Ti_2O_3A_2$ .

Aunque volveremos sobre esto más adelante, añadiremos ahora solamente que el sólido blanco resulta ser insoluble en acetona, tetracloruro de carbono, éter etílico, ciclohexano y agua, lo que impide hacer determinaciones de peso molecular por crioscopia o ebulloscopia. Aunque es insoluble en agua, se disuelve al acidular con ácidos sulfúrico, clorhídrico o nítrico.

6. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido acético anhidro.

Al añadir el ácido acético anhidro sobre el oxodicloruro de titanio (IV) a temperatura ambiente y con exclusión de la humedad, se produce una coloración verdosa y fuerte desprendimiento de calor. Al calentar hasta reflujo, el sólido se va disolviendo hasta dar una disolución amarillo verdosa, a la vez que tiene lugar desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso. Posteriormente, se va formando un sólido blanco. La reacción se mantiene en caliente hasta que cesa el desprendimiento gaseoso.

El análisis del sólido, una vez filtrado, lavado y secado por paso de aire seco (véase Ensayo 6, pág. 54) revela que no contiene ión cloruro y le corresponde la siguiente fórmula:

TABLA VI

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$TiOCl_2$ grs.	Ac. Acét. mls.	
11	1,21	20	$Ti_1O_{0,98}(Acet)_{2,03}$
12	2,41	25	$Ti_1O_{1,02}(Acet)_{1,95}$

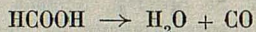
Esta sustancia resulta ser insoluble en acetona, tetracloruro de carbono, éter etílico y ciclohexano, disolvente que se emplea para lavarla. También es insoluble en agua pero se disuelve perfectamente al acidular con un ácido mineral. Es muy poco soluble en



ácido acético en frío, de modo que cuando la filtración del líquido de reacción se hace en caliente, al enfriar aparecen cristales que tienen la misma composición. En caliente, aunque mayor, tampoco es muy grande la solubilidad, pues la cantidad de sólido que se puede separar al enfriar de esta forma es pequeña.

A diferencia de lo que sucede con el ácido fórmico, en este caso la reacción parece consistir solamente en el intercambio de iones cloruro por acetato.

La razón del diferente comportamiento pudiera residir en que el ácido fórmico en caliente sufre una descomposición (8) según la ecuación:



por cuyo motivo, aunque se emplee ácido fórmico anhidro, la presencia de agua no puede ser excluida.

El medio más simple de constatar si esta hipótesis es acertada consiste en realizar la reacción con ácido acético sin excluir completamente el agua. Si en tales condiciones el producto de reacción fuese semejante al obtenido con ácido fórmico, la interpretación quedaría sustentada. Así es, efectivamente, como resulta del siguiente ensayo.

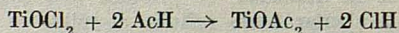
#### 7. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético en presencia de agua.

Cuando el filtrado en caliente de la reacción anterior se pone en presencia de agua o, mejor y con superior rendimiento, cuando se añade agua al ácido acético glacial antes de calentarlo con oxodichloruro de titanio (IV), se obtiene un producto blanco, que una vez lavado y secado, tiene las siguientes características (véase Ensayo 7, pág. 119):

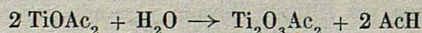
TABLA VII

Exp.	Fórmula del sólido	Cantidades de reactivos		
		TiOCl <sub>2</sub> grs.	AcH mls.	H <sub>2</sub> O mls.
13	Ti <sub>2</sub> O <sub>2.96</sub> (Acet) <sub>2.06</sub>	1,87	25,0	3

Parece ser pues, que la presencia de agua determina una variación del producto final, cualquiera que sea el ácido empleado. Sin agua solamente se sustituyen los aniones:



pero en presencia del agua, la estequiometría del producto final Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ac<sub>2</sub> revela una transformación más profunda, según:



Naturalmente, tiene interés profundizar más en la naturaleza y propiedades de ambos tipos de sustancias, pero antes es conveniente ver si su preparación resulta ser un caso más general, a través del estudio de las reacciones del oxodichloruro de titanio (IV) con otros ácidos, como propiónico y n-butírico.

#### 8. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido propiónico anhidro o acuoso.

Al añadir ácido propiónico anhidro sobre oxodichloruro de titanio (IV) a temperatura ambiente, tiene lugar un moderado desprendimiento de calor y la mezcla adquiere un color amarillo verdoso. Conforme se calienta hasta la temperatura de reflujo (141,1 °C) se va disolviendo el sólido hasta formarse finalmente una disolución de color amarillo rojizo; a lo largo de este proceso se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso.

Se mantiene el calentamiento hasta que cesa el desprendimiento gaseoso y, al dejar



enfriar la disolución obtenida, se deposita un sólido blanco. La separación de este sólido se consigue mejor refrigerando el matraz con agua o con hielo. Cuando la proporción de ácido propiónico es mayor (por lo tanto, en disoluciones más diluidas), la cristalización sólo se consigue enfriando con una mezcla frigorífica de hielo y sal.

Estas observaciones nos movieron a preparar disoluciones más concentradas (véase Ensayo 8, pág. 120) o a concentrar por destilación las diluidas, comprobando que la cristalización de estas disoluciones es mucho más difícil y, a veces imposible. Además el producto una vez cristalizado resulta ser insoluble en ácido propiónico, por lo que tanto las "disoluciones" diluidas como las concentradas están sobresaturadas y el retardo en la cristalización debe atribuirse a la dificultad de ordenarse las partículas para dar una red cristalina estable, por el entorpecimiento que determina la presencia de los voluminosos grupos propionato.

De acuerdo con esto, las disoluciones más concentradas que no cristalizan o lo hacen con dificultad, dan cristales inmediatamente cuando se diluyen con ciclohexano, éter de petróleo o benceno anhidros.

La siguiente tabla recoge los análisis de los sólidos, una vez lavados con ciclohexano y secados por paso de aire seco.

TABLA VIII

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$TiOCl_2$ grs.	PropH mls.	
14	2,25	25	$Ti_1O_{1.04}Prop_{1.91}$
15	2,45	35	$Ti_1O_{0.98}Prop_{2.04}$

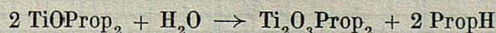
Los resultados indican que solamente tiene lugar la sustitución de cloruro por propionato.

Sin embargo, cuando las disoluciones saturadas obtenidas se tratan con agua (por adición de ácido propiónico que contiene agua) aparece un precipitado blanco que, una vez lavado y secado, tiene la siguiente composición.

TABLA IX

Fórmula del sólido	Cantidades de reactivos			Exp.
	$TiOCl_2$ grs.	PropH mls.	$H_2O$ mls.	
$Ti_2O_{3.04}Prop_{1.92}$	2,15	25	0,33	16
$Ti_2O_{3.02}Prop_{1.94}$	2,18	22	0,33	17

De nuevo, la presencia de agua provoca la reacción de hidrólisis:



que conduce a un producto final diferente, como en el caso del ácido acético.

#### 9. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido n-butírico anhidro o acuoso.

Con ácido n-butírico se observa un transcurso de reacción análogo con formación de una coloración verdosa, desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso, desaparición del sólido al calentar y formación final de una disolución de color cada vez más intenso, hasta llegar a ser de color pardo.



Una vez terminado el desprendimiento gaseoso, se enfría. En este caso ninguno de los procedimientos empleados con el ácido propiónico (enfriar con agua, con hielo y diluir con líquidos anhidros) lleva a la cristalización. Si se concentra la disolución se llega a obtener un líquido muy viscoso pero nunca un sólido. Al parecer el entorpecimiento provocado por los grupos orgánicos voluminosos es más efectivo aún en el caso del ácido n-butírico por lo que, aun cuando el transcurso análogo del proceso aboga por la formación de  $\text{TiOBut}_2$ , no nos ha sido posible aislar el compuesto.

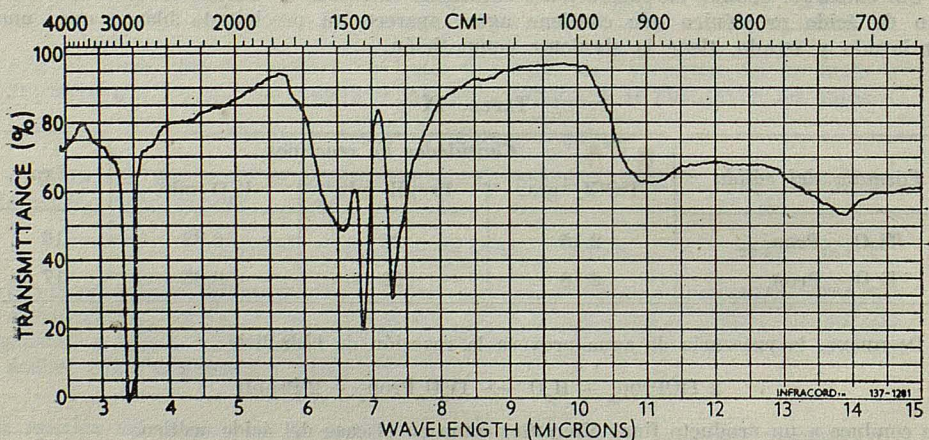
Además de los intentos mencionados, tampoco la "siembra" del líquido con cristales del compuesto con ácido propiónico (para el que puede esperarse una estructura semejante) da resultado positivo (véase Ensayo 9, pág. 125).

Se consigue la inmediata separación de cristales cuando se añade agua a la disolución, cualesquiera que sean la cantidad añadida y la concentración de la disolución tratada. Como era de esperar el producto separado es  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{But}_2$ , como procede de los análisis que se recogen en la siguiente tabla.

TABLA X

Fórmula del sólido	Cantidades de reactivos			Exp.
	$\text{TiOCl}_2$ grs.	ButH mls.	$\text{H}_2\text{O}$ mls.	
$\text{Ti}_2\text{O}_{2.94}\text{But}_{2.02}$	2,20	14	10	18
$\text{Ti}_2\text{O}_{2.96}\text{But}_{2.06}$	2,23	22	10	19

El producto es estable al aire, insoluble en disolventes orgánicos y en agua, pero soluble en cuanto se acidula ligeramente con ácido mineral.

FIG. 2. — Espectro infrarrojo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{HCOO})_2$  (en Nujol)



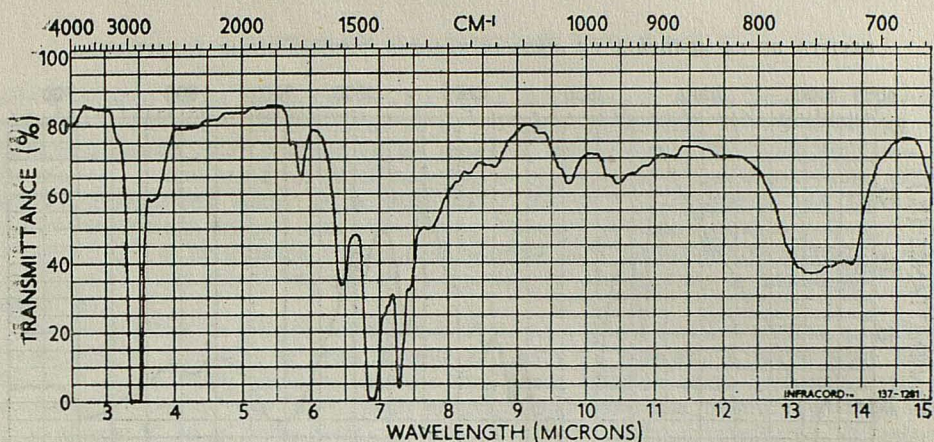


FIG. 3. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en Nujol)

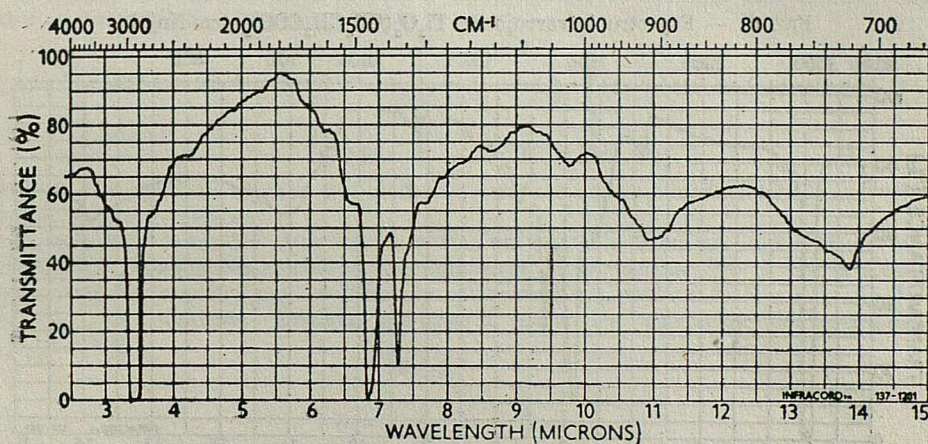


FIG. 4. Espectro infrarrojo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (en Nujol)

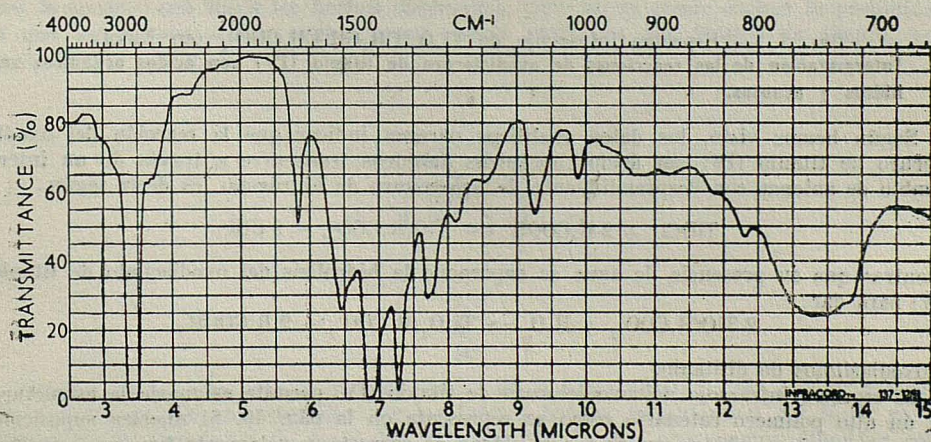
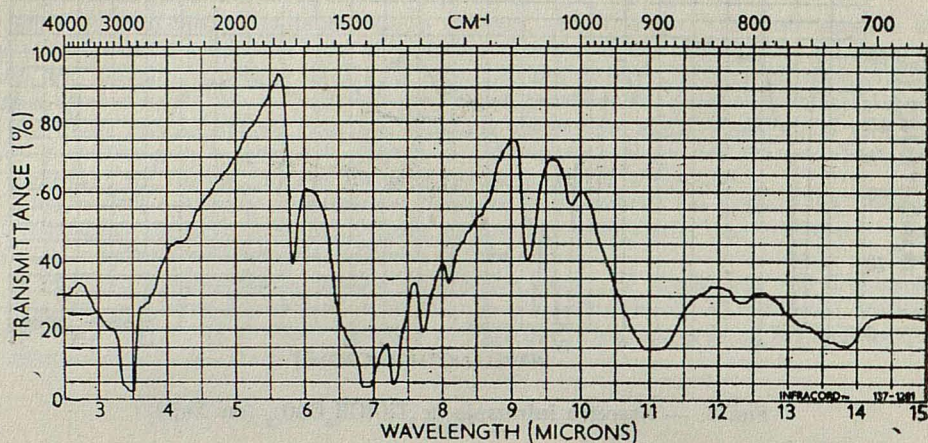
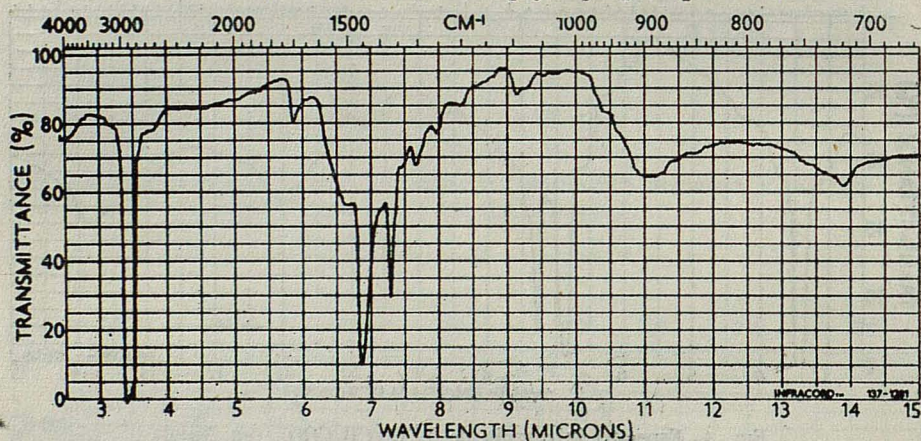


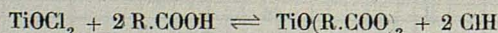
FIG. 5. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en Nujol)



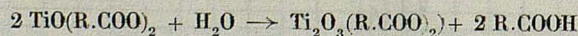

 FIG. 6. — Espectro infrarrojo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en Nujol)

 FIG. 7. — Espectro infrarrojo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en Nujol)

#### 10. Interpretación de las reacciones de oxodichloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos anhidros y acuosos.

Según hemos visto, los datos analíticos parecen indicar que la reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos anhidros transcurre a través de un intercambio de aniones con desprendimiento de halogenuro de hidrógeno, es decir según:



mientras que en presencia de agua se superpone la hidrólisis del oxodiacilato de titanio (IV) para dar:



trioxodiacilatos de dititanio.

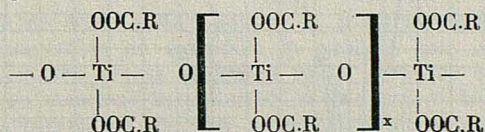
El espectro infrarrojo del oxodichloruro de titanio (IV) permite asignarle la estructura de un alto polímero catenario como se representa en la pág. 10. Si nuestra suposición en cuanto a la reacción con ácidos anhidros es correcta y solamente hay una sustitución de aniones cloruro por acilato, la cadena  $(-\text{Ti}-\text{O}-)_x$  debe de permanecer in-



tacta a lo largo de las reacciones con los ácidos anhídros y la ancha banda de absorción entre 800 y 900  $cm^{-1}$ , característica de la vibración de valencia  $Ti-O$  múltiplemente degenerada deberá estar presente en los espectros infrarrojos de todos los productos de reacción con ácidos anhídros. Efectivamente, el producto de reacción con ácido acético anhídrido presenta una ancha banda entre 730 y 800  $cm^{-1}$  y el obtenido con ácido propiónico anhídrido una ancha banda entre 730 y 780  $cm^{-1}$  (véanse figuras 3 y 5), que puede atribuirse a la mencionada vibración de valencia pero marcadamente desplazada hacia longitudes de onda más largas que en el espectro del oxodicloruro de titanio (IV) (véase página 12).

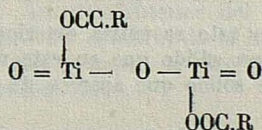
En los espectros de los productos obtenidos con los ácidos fórmico, acético, propiónico y n-butírico en presencia de agua (figuras 2, 4, 6 y 7), mientras la banda entre 700 y 800  $cm^{-1}$  aparece muy atenuada, aparece otra banda también ancha pero más neta, en las inmediaciones de 900  $cm^{-1}$ . Dado el desplazamiento hacia longitud de onda más larga observado en el caso anterior, atribuimos esta banda a vibraciones de enlaces  $Ti=O$  que, cuando no existen grupos orgánicos suele presentarse entre 900 y 1.000  $cm^{-1}$  (7).

Con esto, las estructuras atribuidas a los productos de fórmula  $TiO(R.COO)_2$ , obtenidos en ausencia de agua, son del tipo:

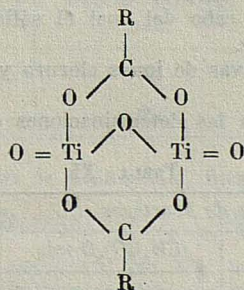


es decir, una mera sustitución de aniones cloruro por acilato, manteniendo la estructura de alto polímero catenario.

La aparición de bandas atribuibles a dobles enlaces  $Ti=O$  en los productos obtenidos en presencia de agua, en adición al debilitamiento de las bandas  $Ti-O$  y a la fórmula estequiométrica, requiere una modificación estructural con ruptura de la cadena  $(-Ti-O-)_x$ . La siguiente fórmula estructural para los productos de composición  $Ti_2O_3(R.COO)_2$



está de acuerdo con todos los hechos observados, pero no se puede excluir la posibilidad de que los grupos acilato actúen como puente entre los dos átomos de titanio, por ejemplo:



Desafortunadamente, las frecuencias citadas en la literatura (13) para grupos carboxilato puente, quedan enmascaradas por las fuertes bandas de absorción del Nujol en la zona esperada (alrededor de los 1.600 y 1.440  $cm^{-1}$ ). Nos proponemos dilucidar esta cuestión en un futuro trabajo.



## 11. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con anhídrido acético.

Al añadir el anhídrido acético sobre el oxodicloruro de titanio (IV) se produce una coloración verdosa a la vez que se desprende calor como se puede observar al tacto. A medida que se va calentando hasta la temperatura de reflujo la disolución se va haciendo cada vez más coloreada, pero no llega a desaparecer totalmente el sólido, aunque disminuye apreciablemente. Es necesario añadir nuevas cantidades de anhídrido acético y seguir hirviendo y aún así quedan unos pequeños residuos de sólido sin disolver. Simultáneamente por el tubo de cloruro de calcio, se produce un ligero desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

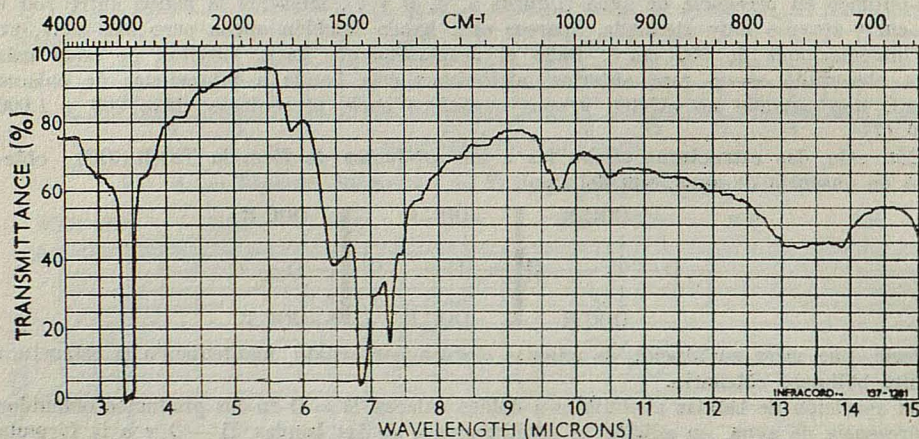


FIG. 8. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (producto de reacción de  $\text{TiOCl}_2$  con  $\text{O}(\text{OCCH}_3)_2$  en Nujol)

Después de hervir durante un rato se enfría exteriormente el matraz con agua fría, con lo cual empieza a aparecer un sólido que en este momento presenta un color ligeramente amarillo. La cantidad de sólido que aparece de esta forma es notablemente mayor que la de sólido inicial.

Después de enfriar el matraz hasta la temperatura ambiente, se deja decantar el sólido y se filtra con exclusión de la humedad. En este caso no se puede lavar con ciclohexano puesto que el anhídrido acético es insoluble en este disolvente. Por este motivo, dada la volatilidad del anhídrido acético, se seca sin lavar por paso de una corriente de aire seco durante un día, al cabo del cual el sólido de la placa aparece como un polvo seco y perfectamente suelto.

El filtrado da reacciones positivas de iones cloruro y titanio y el sólido solamente da reacción positiva de titanio.

Los resultados encontrados en las determinaciones cuantitativas se consignan en la siguiente tabla:

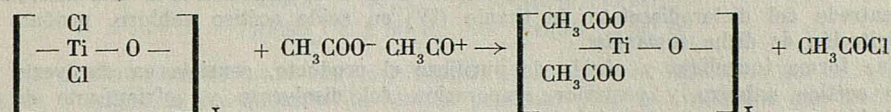
TABLA XI

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$\text{TiOCl}_2$ grs.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mls.	
20	1,69	50	$\text{Ti}_1\text{O}_{1,02}(\text{Acet})_{1,96}$

Como se puede observar la sustancia obtenida en esta reacción es la misma que la obtenida con ácido acético glacial, cosa que se comprobará más tarde con el espectro infrarrojo.



La reacción transcurre de acuerdo con el siguiente mecanismo:



lo cual comprueba la existencia de pequeñas concentraciones de iones acetato y acetilo en el anhídrido acético, como consecuencia de su ligera ionización.

*Espectro infrarrojo del producto de reacción de anhídrido acético con oxodichloruro de titanio (IV).*

Como se puede observar en la fig. 8 el espectro coincide exactamente con el de la fig. 3, confirmando que se obtiene el mismo producto que en la reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético glacial exento de agua.

## 12. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético anhidro en presencia de anhídrido acético.

Al añadir la mezcla de ácido acético anhidro y anhídrido acético sobre el oxodichloruro de titanio (IV) mantenido en agitación, se produce una coloración verde en la superficie del sólido a la vez que se desprende calor, cosa que se puede observar simplemente al tacto. Si se mantiene la agitación en frío, en el transcurso de reacción la disolución se va haciendo cada vez de color verde más intenso, tornándose después amarillenta para terminar dando una disolución de color amarillo pálido y un sólido de color blanco.

Si por el contrario, la reacción se conduce a la temperatura de reflujo de la mezcla líquida, el color verde inicial de la superficie sólida desaparece con más rapidez e inmediatamente al cabo de unas horas de tratamiento aparece una disolución de color amarillo más intenso, mientras que desaparece por completo el depósito sólido. Si en este momento se enfría exteriormente con agua, se produce rápidamente la cristalización de un sólido blando en la superficie interior del matraz.

El sólido formado se filtra fuera del contacto de la humedad y se lava con ciclohexano anhidro, secándolo por paso de una corriente de aire seco. Los resultados obtenidos en el análisis se recogen en la siguiente tabla.

TABLA XII

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$TiOCl_2$ grs.	Mezcla azeotróp. mls.	
21	1,08	30	$Ti_1Cl_{1,98}(Acet)_{2,03}$
22	2,68	25	$Ti_1Cl_{1,98}(Acet)_{2,04}$

El producto es dichlorodiacetato de titanio (IV) formado según la reacción:



El dichlorodiacetato de titanio preparado por este procedimiento resulta ser perfectamente soluble en agua, la cual produce su descomposición hidrolítica.

Ensayada su solubilidad en disolventes orgánicos encontramos que la sustancia es soluble en éter etílico y menos soluble en benceno, cloroformo y sulfuro de carbono.

La sustancia se descompone por el calor, carbonizándose la materia orgánica y dando finalmente un residuo blanco de dióxido de titanio.



Es totalmente insoluble en ciclohexano, motivo por el cual se emplea este disolvente par su lavado. Como era de esperar la adición de ciclohexano a una disolución concentrada del diclorodiacetato de titanio (IV) en ácido acético anhidro, produce la precipitación de dicha sustancia.

Una forma inmediata y rápida de purificar el producto, consiste en disolverlo en ácido acético anhidro y posterior evaporación del disolvente y enfriamiento de la disolución para producir su cristalización.

Así pues, la mezcla de ácido y anhídrido acético se comporta de manera distinta a como lo hacen por separado cualquiera de sus componentes, lo que resulta algo sorprendente. Sin embargo, el cloruro de titanio (IV) reacciona de igual modo con una mezcla de ácido acético y anhídrido acético (9) llevando a diclorodiacetato de titanio como producto final.

En nuestro caso, atribuimos el diferente transcurso de la reacción al hecho conocido (23) de que la presencia del anhídrido acético aumenta la disociación del ácido acético, como se demuestra por el aumento de la conductividad específica (véase ensayo 12, pág. 131) de las disoluciones.

Esto permite el ataque a los enlaces titanio-oxígeno de la cadena del oxodicloruro de titanio (IV) polímero y conduce a diclorodiacetato de titanio (IV).

#### *Espectro infrarrojo del diclorodiacetato de titanio (IV)*

Se tomó en Nujol y se representa en la fig. 9.

Puede verse su total analogía con los espectros de los productos de reacción con oxodicloruro de titanio (IV) de ácido acético anhidro y de anhídrido acético, salvo en lo que se refiere a enlaces titanio-oxígeno, pues la banda correspondiente entre 700 y 800  $\text{cm}^{-1}$  no existe en este caso, como es natural.

Tampoco aparecen bandas debidas a enlaces titanio-cloro, que caen fuera de la zona de trabajo (5).

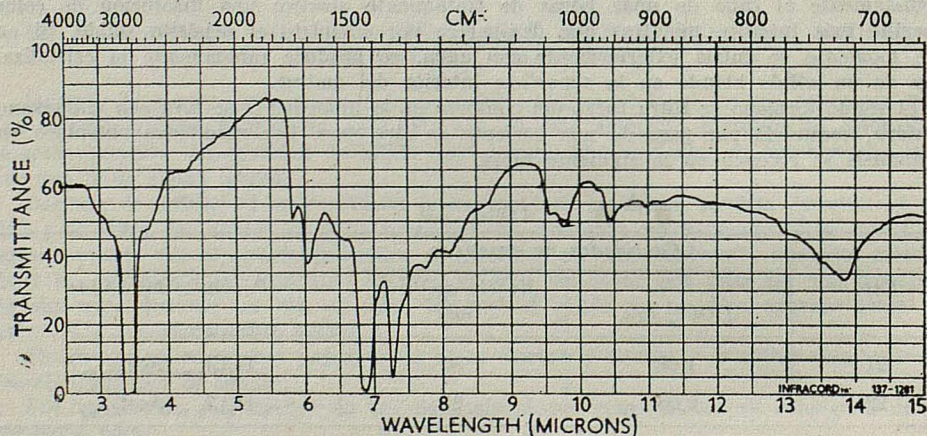


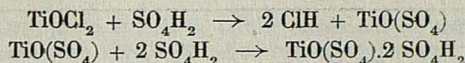
FIG. 9. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en Nujol)

#### 13. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido sulfúrico anhidro.

A temperatura ambiente no se aprecia ninguna reacción, observándose que el ácido no moja al oxodicloruro de titanio (IV). En cuanto se comienza a calentar se observa un fuerte desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso y si, se continúa calentando a reflujo, al cabo de pocos minutos se completa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno y se obtiene una disolución transparente.



Se puede interpretar el proceso como el resultado de las siguientes reacciones:



Si la disolución se trata con ciclohexano, benceno, éter etílico o éter de petróleo no se consigue la precipitación de ningún producto y si se concentra por destilación se obtienen líquidos cada vez más viscosos, hasta que se produce la separación de un producto sólido blanco (véase Ensayo 13, pág. 137) muy higroscópico.

TABLA XIII

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido Relación $SO_4^{-2}/Ti$
	$TiOCl_2$ grs.	$SO_4H_2$ mls.	
23	2,16	25	2,97

Sobre la composición y propiedades de esta sustancia insistiremos más tarde (véase Ensayo 23, pág. 77).

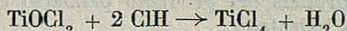
#### 14. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con sulfuro de hidrógeno anhidro.

Con sulfuro de hidrógeno seco, borbotado por una suspensión de oxodichloruro de titanio (IV) en cloroformo anhidro, no se aprecia ninguna reacción y sólo al cabo de ocho horas aparece una débil coloración marrón. El análisis del producto (véase Ensayo 14, pág. 139) revela que el oxodichloruro de titanio (IV) no ha sufrido transformación cuantitativamente apreciable.

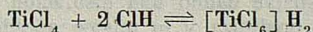
#### 15. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con cloruro de hidrógeno anhidro.

Cuando se hace borbotear cloruro de hidrógeno seco por una suspensión de oxodichloruro de titanio (IV) en éter etílico anhidro (elegido por su buen poder disolvente para el cloruro de hidrógeno anhidro), a temperatura ambiente, se observa que la suspensión va tomando un color amarillo y termina por formarse una disolución transparente de color verde amarillento (véase Ensayo 15, pág. 140).

Se puede aceptar que el proceso que tiene lugar es:



seguido de:



pues según la literatura consultada (34) se llega al mismo resultado cuando se hace actuar sobre  $TiO_2 \cdot xH_2O$  recientemente precipitado, una disolución de cloruro de hidrógeno anhidro en éter o alcohol etílico absolutos.

Al intentar eliminar el cloruro de hidrógeno en exceso, destilando una parte del disolvente, disminuye el contenido en cloro del producto y se llega a sólidos en los que la relación  $Ti/Cl$  vale 1/1,26 hasta 1/1,94 según sea mayor o menor la cantidad de éter destilado y por lo tanto, la duración del tratamiento.

#### 16. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido nítrico anhidro.

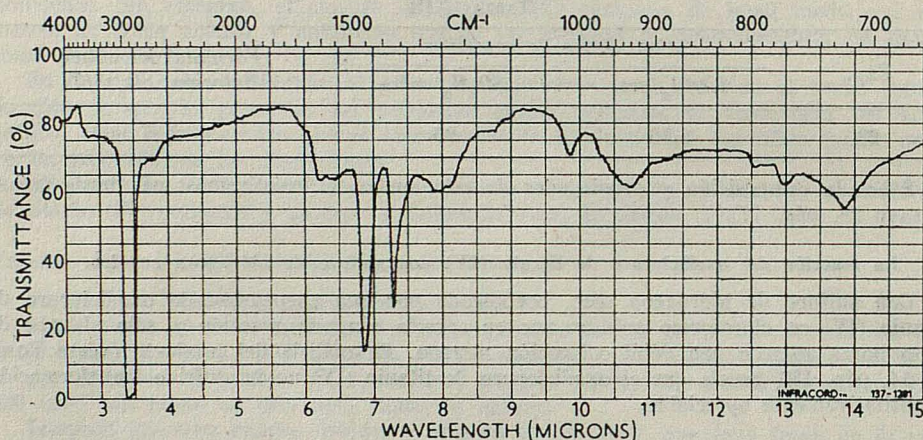
La reacción es violenta a temperatura ambiente y ya a la temperatura de la mezcla frigorífica de hielo-sal común, al gotear ácido nítrico anhidro, recién destilado a presión reducida, sobre oxodichloruro de titanio (IV) se puede observar un burbujeo y desprendimiento de vapores pardos de óxidos de nitrógeno. Simultáneamente, según se ha comprobado analíticamente (véase Ensayo 16, pág. 143) se desprende también cloro.

Al final queda un sólido con coloración débilmente amarilla que, lavado, secado y analizado, tiene las siguientes características:



TABLA XIII

Exp.	Cantidades de reactivos		Ti %	Fórmula del hidrato
	TiOCl <sub>2</sub> grs.	NO <sub>3</sub> H mls.		
27	2,84	15	22,50	TiO <sub>2</sub> ·7,07 H <sub>2</sub> O
28	1,83	15	21,73	TiO <sub>2</sub> ·7,34 H <sub>2</sub> O

FIG. 10. — Espectro infrarrojo (en Nujol) del producto de reacción de TiOCl<sub>2</sub> con NO<sub>3</sub>H anhidro

El análisis del sólido revela que no contiene cloruros. La débil coloración amarilla se debe a una ligera adsorción de NO<sub>2</sub> (reacción positiva débil con brucina). Probablemente, el proceso primario es la sustitución de anión cloruro por nitrato, con formación de TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pero el cloruro de hidrógeno no liberado forma cloro y agua (la reacción del agua regia) y la hidrólisis del producto primario conduce finalmente a la formación de dióxido de titanio hidratado.

El producto obtenido se disuelve dando una disolución transparente en mucha agua. Si se calienta la disolución se opaliniza y lo mismo sucede al acidular ligeramente con ácido sulfúrico. La solubilidad en agua indica un bajo grado de polimerización, lo que significa que se ha producido la rotura del esqueleto polímero (—Ti—O—)<sub>x</sub>.

La sustancia tiene la capacidad adsorbente característica de un sólido coloidal (12) y aunque el color amarillo intenso se atenúa al lavarla con ciclohexano anhidro no se llega a eliminar por completo el NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>H adsorbidos.

El espectro infrarrojo tomado en Nujol se representa en la fig. 10 y en él se observan las siguientes bandas:

Las bandas localizadas en 3.500, 1.600 y 800 cm<sup>-1</sup> son las correspondientes al agua de hidratación del óxido de titanio (52).

La banda situada en 1.250 cm<sup>-1</sup> es característica del ión nitrito, que como tal debe encontrarse adsorbido en el sólido (53).

La banda correspondiente a 1.015 cm<sup>-1</sup> es característica del ión nitrato, que como el anterior se encuentra adsorbido en el sólido (53).

Las bandas localizadas en 930 y 770 cm<sup>-1</sup> corresponden respectivamente a vibraciones de enlace doble y sencillo entre titanio y oxígeno (7).

Los datos observados en el espectro apoyan por tanto la estructura propuesta para la sustancia obtenida en esta reacción.



17. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con amoníaco anhidro.

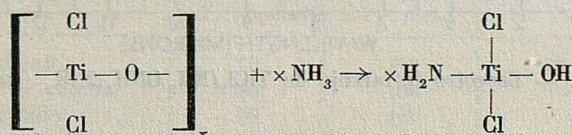
Cuando se hace burbujear amoníaco anhidro por una suspensión de oxodicloruro de titanio (IV) en cloroformo seco, las primeras burbujas del gas dan lugar a que el color de la suspensión se torne a verde, que se va haciendo cada vez más intenso, a la vez que se aprecia al tacto un desprendimiento de calor. El paso de amoníaco se mantiene durante algún tiempo (véase Ensayo 17, pág. 145) y al suspender su paso se deposita un sólido de color amarillo verdoso que se filtra fuera del contacto del aire y se lava con cloroformo anhidro, secándolo finalmente por paso de una corriente de aire seco.

El sólido se hidroliza muy rápidamente al aire con desprendimiento de humos blancos de cloruro amónico. Si se deja estar, queda finalmente un residuo blanco de dióxido de titanio hidratado. La descomposición hidrolítica del producto es tan rápida que se pone de manifiesto ya en las menores exposiciones al aire; hay que atribuir a esto el descenso de los porcentajes teóricos de cloro y amoníaco respecto de la fórmula  $TiOCl_2(NH_3)_{3/4}$  que se aprecian en la siguiente tabla.

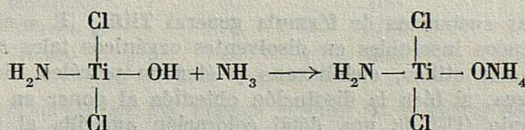
TABLA XIV

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	$TiOCl_2$ grs.	$CHCl_3$ mls.	$NH_3$	
29	5,09	60	sat.	$Ti_{1.0}O_{1.04}Cl_{1.90}(NH_3)_{3.71}$

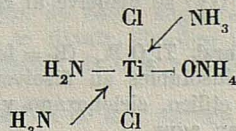
Teniendo en cuenta los resultados analíticos y las propiedades de la sustancia, la reacción puede interpretarse como el resultado de la amonólisis de los enlaces  $Ti-O$  en la cadena del oxodicloruro de titanio (IV) polímero.



neutralizándose el H del oxhidrilo ácido con una segunda molécula de amoníaco para dar



Simultáneamente se produce la incorporación de dos moléculas más de amoníaco, que se coordinan con el átomo de titanio, con lo que éste alcanza su índice de coordinación máximo de seis.



En la hidrólisis total, este producto liberará dos moléculas de amoníaco, formando además dos moles de cloruro amónico y dejando  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , como residuo.

El registro del espectro infrarrojo de la sustancia exige precauciones especiales por su sensibilidad a la humedad. Para preparar la suspensión en Nujol se opera con una "caja seca" construida por nosotros.



El espectro (fig. 11) presenta las siguientes bandas:

Dos bandas de absorción débiles, de forma de escalera, localizadas en 970 y 1.050  $\text{cm}^{-1}$  que deben ser atribuidas al grupo amida (54).

Tres bandas de absorción localizadas en 1.400  $\text{cm}^{-1}$  (débil), 1.750  $\text{cm}^{-1}$  (ancha y débil) y 3.100  $\text{cm}^{-1}$  (que en parte aparece superpuesta a la del Nujol) que se deben asignar al grupo amonio (55).

Tres bandas localizadas en 1.225 (fuerte), 1.600 (fuerte) y 3.300 (que en parte aparece superpuesta a la del Nujol), que se asignan al amoníaco ligado en el complejo (56).

La vibración correspondiente al enlace Ti—O no aparece aquí como la ancha banda acostumbrada en los polímeros catenarios, sino como una banda débil entre 730 y 740  $\text{cm}^{-1}$ , bastante enmascarada por la ancha absorción del Nujol en las proximidades de 720  $\text{cm}^{-1}$  (7).

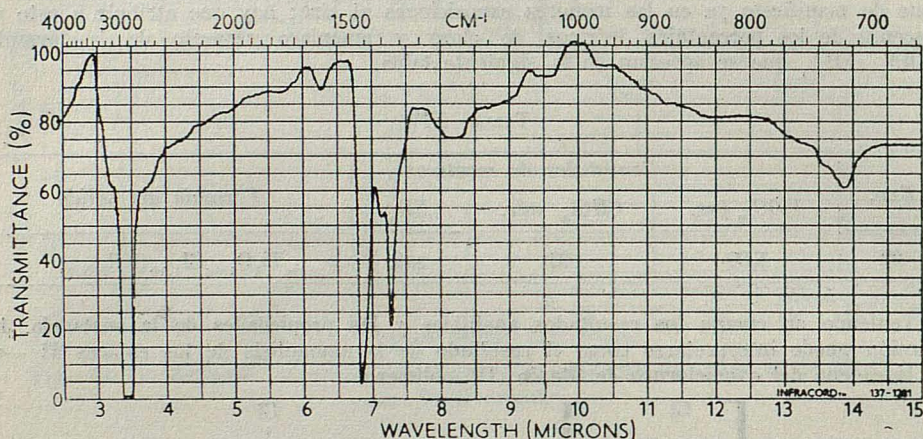


FIG. 11. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)\text{ONH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (en Nujol)

**18. Estudio de las propiedades de los compuestos preparados a partir de oxodicloruro de titanio (IV) con reactivos orgánicos.**

**Solubilidad.** — Las sustancias de fórmula general  $\text{TiOR}_2$  ( $\text{R}$  = acetato o propionato) son todas sólidos blancos insolubles en disolventes orgánicos tales como acetona, tetracloruro de carbono, éter etílico, ciclohexano y éter de petróleo. Son todas ellas también insolubles en agua, si bien la disolución obtenida al poner en suspensión en agua oxodioacetato de titanio (IV) da una débil coloración amarilla al tratar la disolución acidulada, con agua oxigenada, lo cual indica la presencia de algo de titanio.

Su solubilidad en el ácido correspondiente, que constituye el exceso de reactivo es pequeña tanto en frío como en caliente para el oxodiacetato de titanio (IV). Sin embargo el oxodipropionato de titanio (IV) se disuelve al calentar a reflujo y cristaliza al enfriar a temperatura ambiente.

Las sustancias de fórmula general  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{R}_2$  ( $\text{R}$  = formiato, acetato, propionato y *n*-butirato) son igualmente sólidos insolubles en disolventes orgánicos tales como acetona, tetracloruro de carbono, éter etílico, ciclohexano y éter de petróleo. También son en este caso totalmente insolubles en agua.

Si bien el exceso de reactivo procedente de la reacción contiene cantidades de iones titanio observables en el análisis cualitativo, cuando se intenta disolver el sólido separado y seco en el ácido correspondiente no se consigue en ningún caso su solubilización ni siquiera parcial.

El diclorodiacetato de titanio (IV) preparado en la reacción con una mezcla de



ácido acético y anhídrido acético anhidros es insoluble en ciclohexano y éter de petróleo pero se disuelve ligeramente en éter etílico.

El sólido es ligeramente soluble a la temperatura ordinaria y totalmente soluble a la temperatura de reflujo en la mezcla de ácido acético y anhídrido acético.

En agua la sustancia se hidroliza con formación de ácido acético y desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

#### Estabilidad al aire

Tanto los productos de fórmula general  $TiOR_2$  como los de fórmula general  $Ti_2O_3R_2$  son perfectamente estables al aire en cortas exposiciones, trioxodiformiato de dititanio, oxodiacetato de titanio y trioxodiacetato de titanio cuando se exponen prolongadamente al aire terminan por hidrolizarse en parte, como lo demuestra el hecho de aumentar su porcentaje de titanio, determinado cuantitativamente.

El diclorodiacetato de titanio (IV) es una sustancia inestable al aire por ser fácilmente hidrolizable con desprendimiento de ácidos clorhídrico y acético. La sustancia debe ser conservada con precaución en desecador de cloruro de calcio.

*Estabilidad térmica.* — El estudio de la estabilidad al calentamiento ha sido realizado mediante análisis termogravimétricos en termobalanza, según se ha visto anteriormente y siguiendo las mismas técnicas citadas (véase pág. 110).

La descomposición se realizó en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de anhídrido carbónico secos.

Los termogramas se representan en las figuras 14 a 24.

Los resultados encontrados se recogen en la siguiente tabla.

TABLA XV

	Atmósfera $N_2$		Atmósfera $CO_2$	
	$T.^a$ inicial	$T.^a$ final	$T.^a$ inicial	$T.^a$ final °C
Oxodichloruro de titanio ... ..	70	300	20	300
Trioxodiformiato de titanio ...	80	400	—	—
Oxodiacetato de titanio ... ..	90	440	—	—
Trioxodiacetato de titanio ... ..	90	440	—	—
Oxodipropionato de titanio ... ..	100	450	40	460
Trioxodipropionato de titanio ...	50	460	30	500
Trioxodibutirato de titanio ... ..	70	500	40	480
Diclorodiacetato de titanio ... ..	40	600	20	440

Como se puede observar en los valores citados en la tabla, estas sustancias se descomponen a temperaturas bajas (en ningún caso superiores a 100 °C) y empiezan a descomponerse en atmósfera de nitrógeno a temperaturas superiores que en atmósfera de anhídrido carbónico.

Cuando la descomposición se realiza en atmósfera de nitrógeno, ésta transcurre a través de productos intermedios de color negro azulado hasta que finalmente queda un residuo blanco de dióxido de titanio. Esto se puede interpretar admitiendo la formación parcial de nitruro de titanio, lo cual está de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía (51).

La descomposición no se verifica de una manera continua (véanse figs. 14 a 24) sino que aparecen puntos de inflexión más o menos marcados, a los cuales no es posible asignar ningún producto intermedio de composición estequiométrica y más bien parece indicarse la formación en parte de nitruro de titanio a que hacemos alusión anteriormente. También el tamaño de grano de la muestra tiene una influencia decisiva.

Para establecer la naturaleza de los productos de la descomposición, se realizan ensayos separados en tubo de ensayo, poniendo una muestra que se somete a calenta-



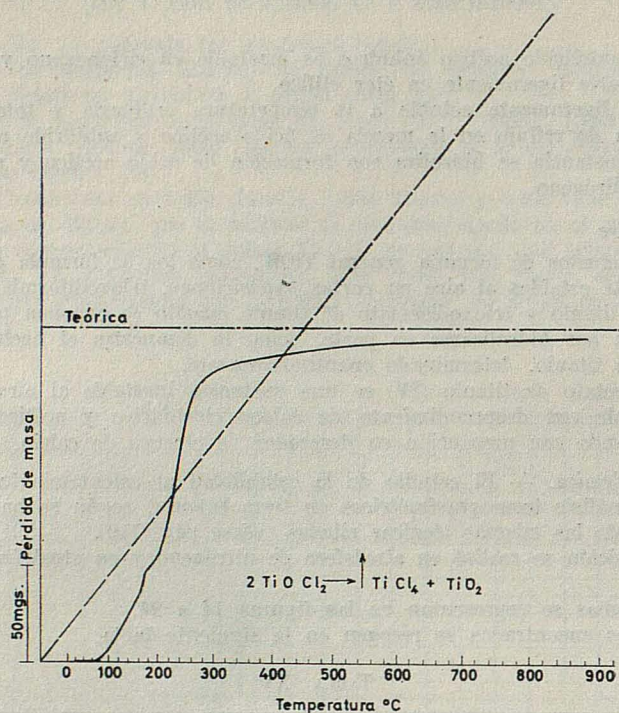


FIG. 12. — Termogravimetría de  $\text{TiOCl}_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ )

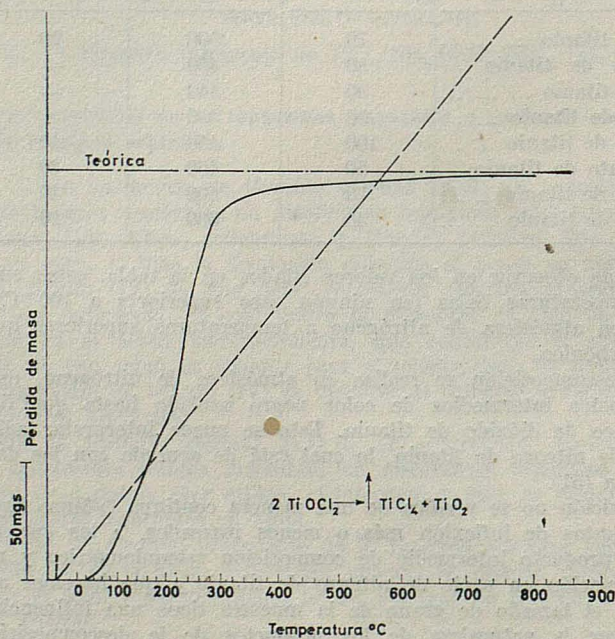


FIG. 13. — Termogravimetría de  $\text{TiOCl}_2$  (en atmósfera de  $\text{CO}_2$ )



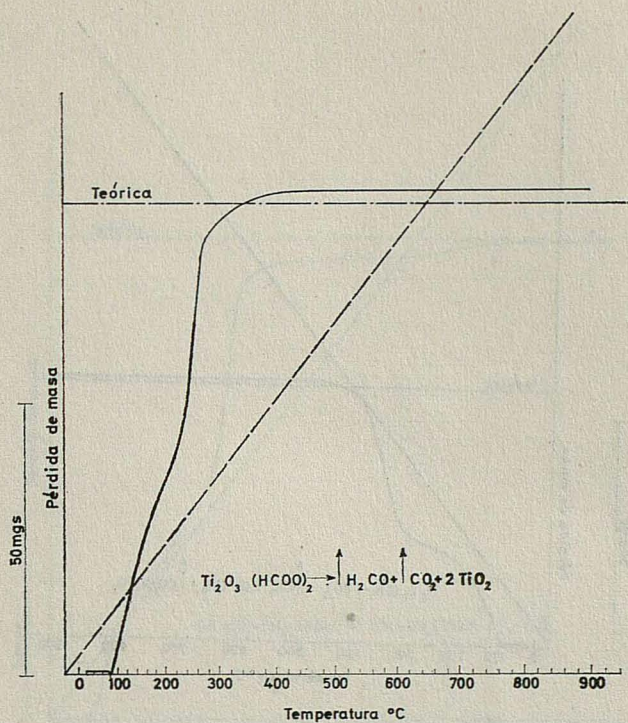


FIG. 14. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{HCOO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ )

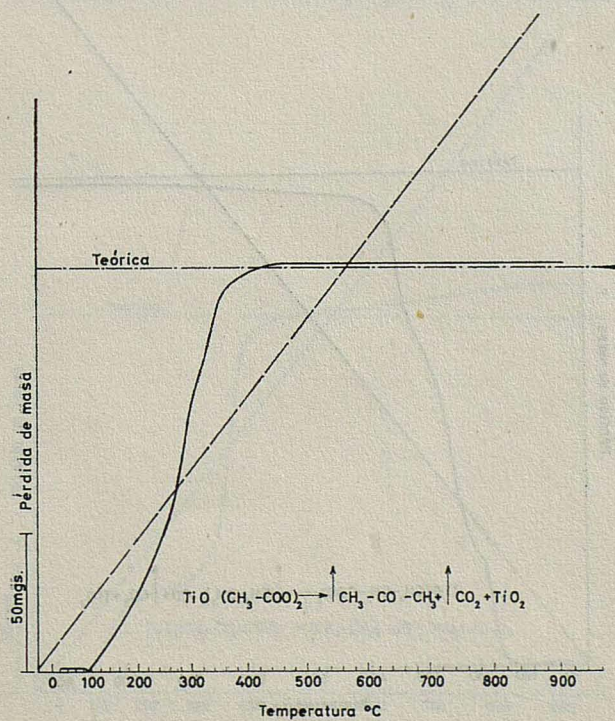


FIG. 15. — Termogravimetría de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ )



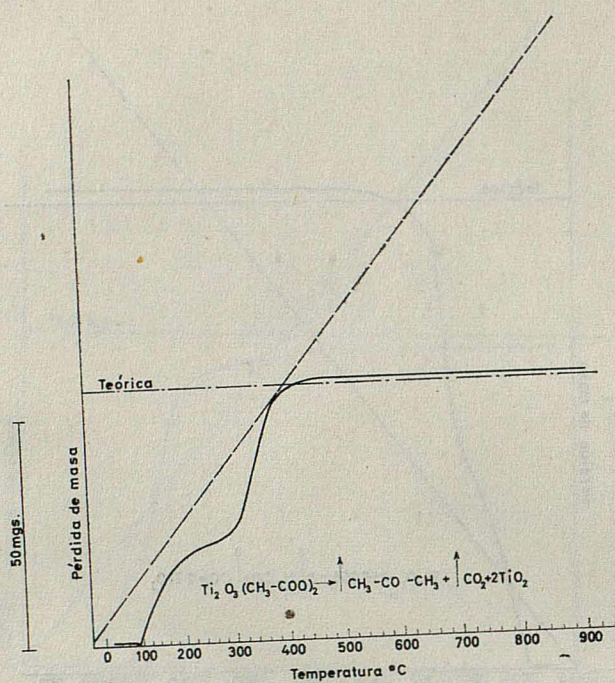


FIG. 16. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ ).

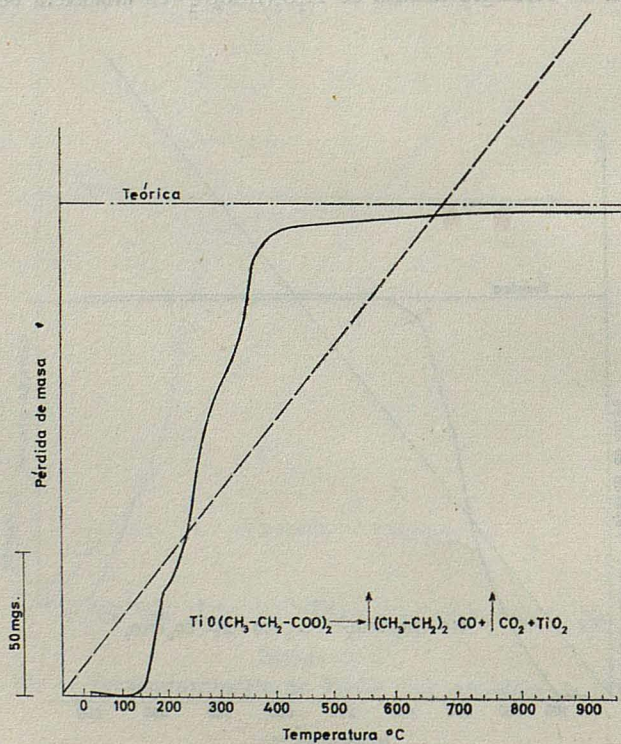


FIG. 17. — Termogravimetría de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ ).



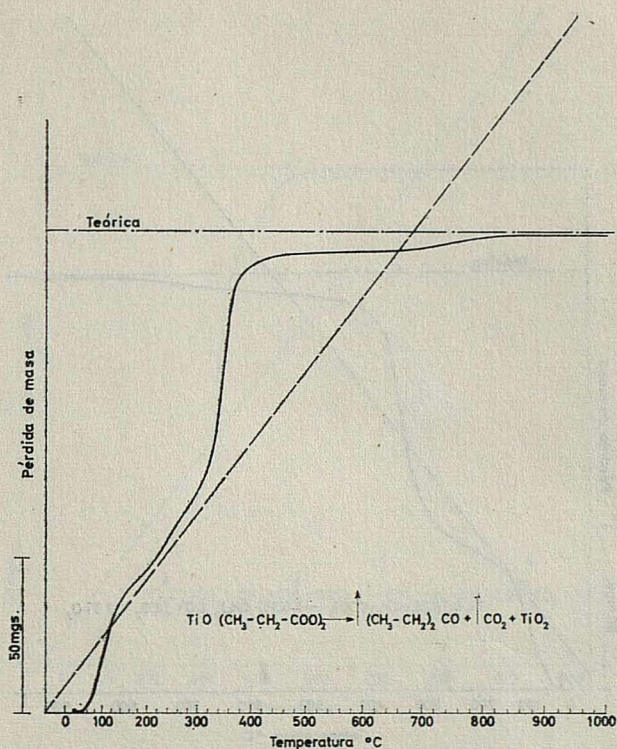


FIG. 18. — Termogravimetría de  $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{CO}_2$ ).

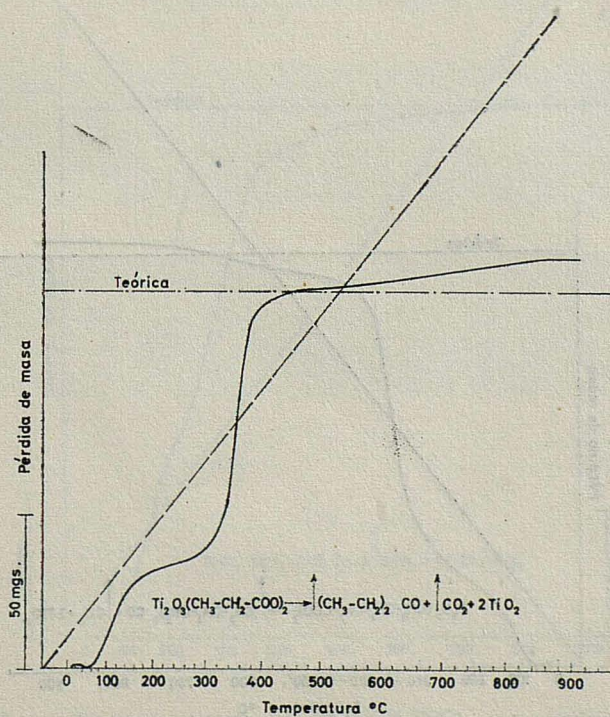


FIG. 19. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ ).



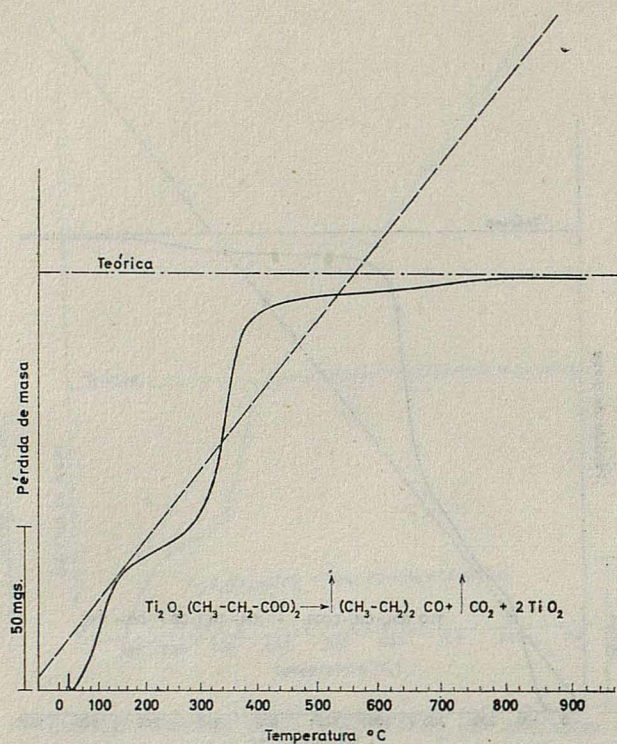


FIG. 20. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{CO}_2$ )

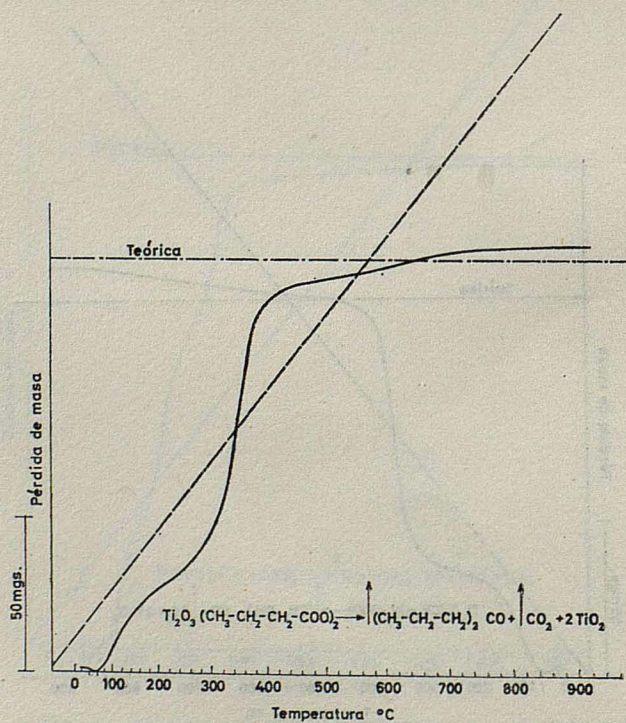


FIG. 21. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ )



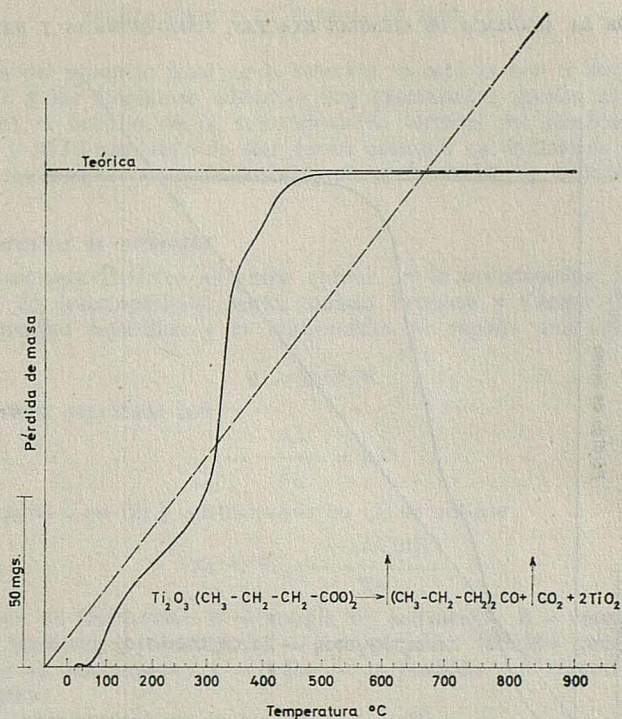


FIG. 22. — Termogravimetría de  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{CO}_2$ )

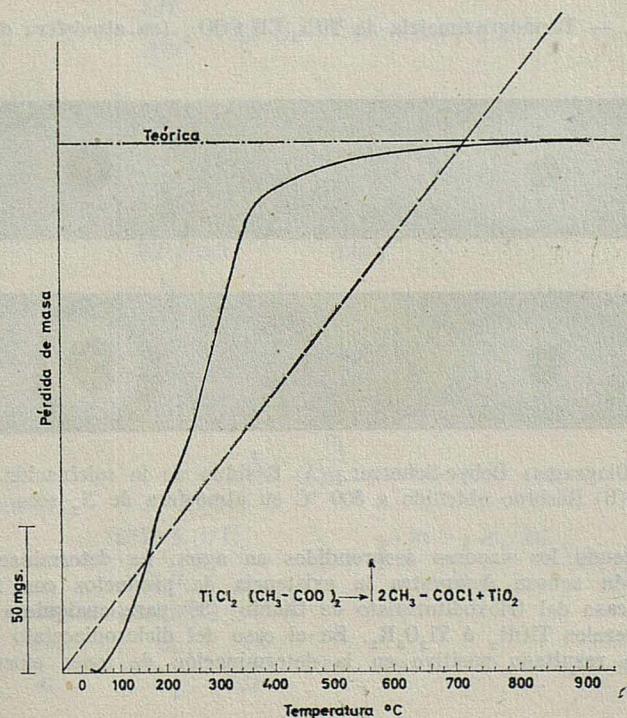


FIG. 23. — Termogravimetría de  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{N}_2$ )



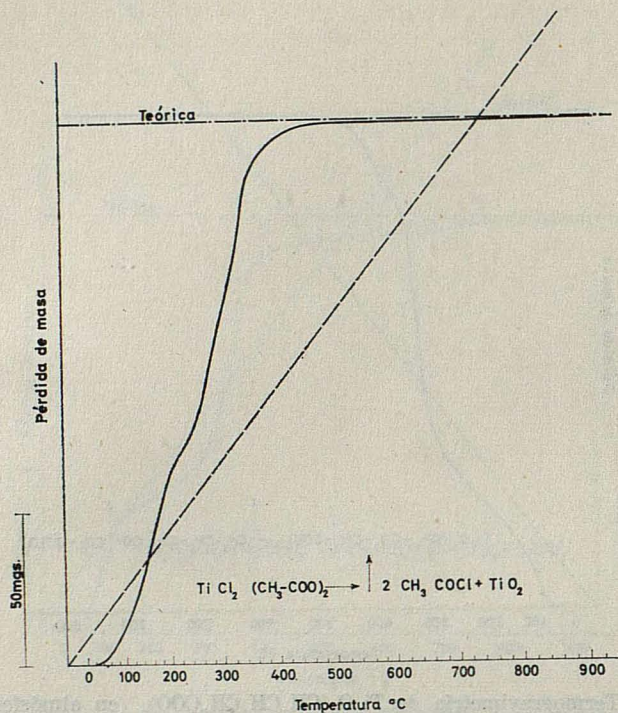


FIG. 24. — Termogravimetría de  $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en atmósfera de  $\text{CO}_2$ )

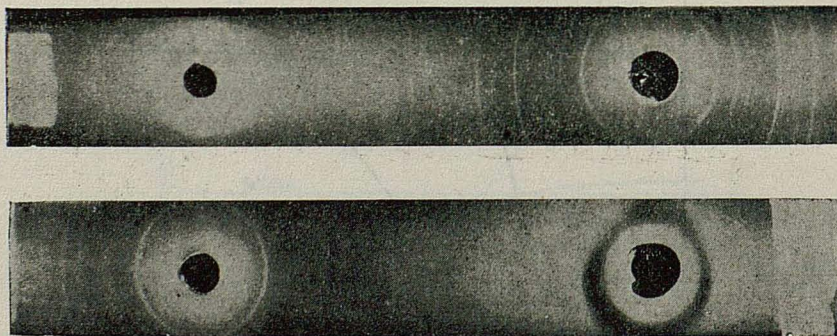


FIG. 25. — Diagramas Debye-Scherrer. (A) Residuo de la calcinación a  $1000^\circ\text{C}$ .  
(B) Residuo obtenido a  $500^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  seco

miento y recogiendo los vapores desprendidos en agua. La determinación cualitativa de esta disolución acuosa demuestra la existencia de productos con función cetona: (aldehído en el caso del trioxodiformiato de titanio) (38) para cualquiera de los sólidos de fórmulas generales  $\text{TiOR}_2$  ó  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{R}_2$ . En el caso del diclorodiacetato de titanio (IV) la disolución da resultado positivo en la determinación de iones cloruro, acetato y titanio.



La naturaleza del producto final de la reacción se estudia por el método Debye-Scherrer de Rayos X y los diagramas obtenidos son exactamente iguales en todos los casos al encontrado en el residuo de la descomposición térmica del oxodichloruro de titanio (IV) (figs. 25 A y 25 B) quedando de esta forma aclarada su naturaleza como dióxido de titanio, que a las temperaturas de trabajo, se presenta en la variedad cristalina del rutilo.

#### Cálculo de parámetros de velocidad

El análisis termogravimétrico se puede aplicar en la investigación de la cinética de estas reacciones de descomposición según indican Freeman y Carroll (29).

Entre la velocidad específica y la temperatura se supone una relación que viene expresada por:

$$k = Ze^{-E/RT} \quad (1)$$

y la velocidad viene expresada por:

$$-\frac{dX}{dt} = kX^x \quad (2)$$

Resolviendo para k en (2) y sustituyendo en (1) se obtiene:

$$Ze^{-E/RT} = \frac{-(dX/dt)}{X^x} \quad (3)$$

siendo Z = factor de frecuencia; E = energía de activación; R = constante general de los gases; T = temperatura absoluta; X = concentración, fracción molar o cantidad de la sustancia que se descompone; x = orden de la reacción con respecto a la sustancia que se descompone.

Tomando logaritmos y diferenciando respecto a  $\frac{dX}{dt}$ , X y T se obtiene:

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \left( -\frac{dX}{dt} \right) - x \ln X \quad (4)$$

Integrando:

$$\frac{-E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left( -\frac{dX}{dt} \right) - x \Delta \ln X \quad (5)$$

Dividiendo (4) y (5) por  $d \ln X$  y  $\Delta \ln X$ , respectivamente se obtiene:

$$\frac{EdT}{RT^2 d \ln X} = \frac{d \ln \left( -\frac{dX}{dt} \right)}{d \ln X} - x \quad (6)$$

$$\frac{\frac{-E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln X} = \frac{\Delta \ln \left( -\frac{dX}{dt} \right)}{\Delta \ln X} - x \quad (7)$$

cundo se toma la fracción molar como expresión de concentración se tiene:

$$X = \frac{n_a}{M}$$

y sustituyendo en (7):

$$\frac{-(E/R) \Delta (1/T)}{\Delta \ln n_a} = -x + \frac{\Delta \ln \left( -\frac{dn_a}{dt} \right)}{\Delta \ln n_a} \quad (8)$$

Pero además podemos escribir:

$$-\frac{dn_a}{dt} = -\frac{n_o}{w_o} \frac{dw}{dt} \quad (9) \quad \text{y} \quad W_r = w_o - w \quad (10)$$



siendo  $n_0$  = número inicial de moles de la sustancia que se descompone;  $w_0$  = pérdida de peso para completar la reacción;  $w$  = pérdida de peso en un tiempo  $t$ .

Combinando (9) y (10) con la expresión (8) resulta:

$$\frac{-E/2,3 R \Delta (1/T)}{\Delta \log W_r} = -x + \frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log W_r}$$

De acuerdo con esta expresión, si representamos gráficamente tomando como ordenadas  $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log W_r}$  y como abscisas  $\frac{\Delta (T^{-1})}{\Delta \log W_r}$  debemos obtener una línea recta cuya pendiente es  $-E/2,3R$  cortando al eje de ordenadas en un punto  $-x$ , lo cual nos permite la determinación del orden de la reacción y de la energía de activación.

Hemos realizado este cálculo sobre las curvas obtenidas en las determinaciones gravimétricas en termobalanza de los productos preparados, encontrando que en algunos casos, la aplicación de los cálculos reseñados no conduce a ningún resultado aceptable, mientras en otros se obtienen líneas rectas que permiten el cálculo de los parámetros indicados.

Los casos en que los resultados no son aceptables son aquellos en que la poca manejabilidad del producto impide su molienda (productos de reacción con ácido fórmico y acético) y por otra parte la descomposición conduce a una pérdida de peso pequeña.

El aparato empleado en las determinaciones termogravimétricas es una termobalanza ADAMEL Tipo TH 59, Modelo 2, registro tipo B, que permite trabajar con muestras de 250 a 300 mgrs. Los errores cometidos en las determinaciones sobre las curvas de las pérdidas de peso y velocidad de reacción están en relación directa con la cantidad de la muestra y el valor de la pérdida de peso, motivo por el cual no ha sido posible mediante este procedimiento, la determinación de parámetros de velocidad para los productos de reacción obtenidos con los ácidos fórmico y acético.

En los demás casos en que la pérdida de peso es mucho mayor, se han podido determinar mediante el método gráfico antes señalado, los valores de energía de activación y orden de reacción para las correspondientes reacciones de descomposición.

En las curvas que presentan alguna inflexión intermedia, la aplicación del método al proceso intermedio no conduce a resultados aceptables, lo cual se puede interpretar teniendo en cuenta que la pérdida de peso para ese proceso intermedio es demasiado pequeña y que además, según hemos señalado anteriormente, la descomposición no parece ser debida a ningún proceso estequiométrico. Por este motivo, hemos realizado el cálculo solamente para el proceso de descomposición total.

Los valores encontrados se representan gráficamente en la fig. 26, pág. 37, a partir de la cual se determinan los valores de orden de reacción y energía de activación que se recogen en la siguiente tabla.

TABLA XVI

Compuesto	Orden de reacción	Energía de activación kcal/mol
Oxodichloruro de titanio ... ..	0,8	6,1
Oxodipropionato de titanio ... ..	1,8	11,7
Trioxodipropionato de titanio ... ..	1,8	33,7
Trioxodibutirato de titanio ... ..	2,0	15,2
Diclorodiacetato de titanio ... ..	1,0	3,8

Como se puede observar en los valores señalados, las reacciones de descomposición de los oxodiacilatos de titanio (IV) presentan órdenes de reacción próximos a 2, a dife-



rencia del oxodichloruro de titanio (IV) y del dichlorodiacetato de titanio (IV). En todos los casos las energías de activación presentan valores bajos, lo cual demuestra que las sustancias en estudio son térmicamente poco estables.

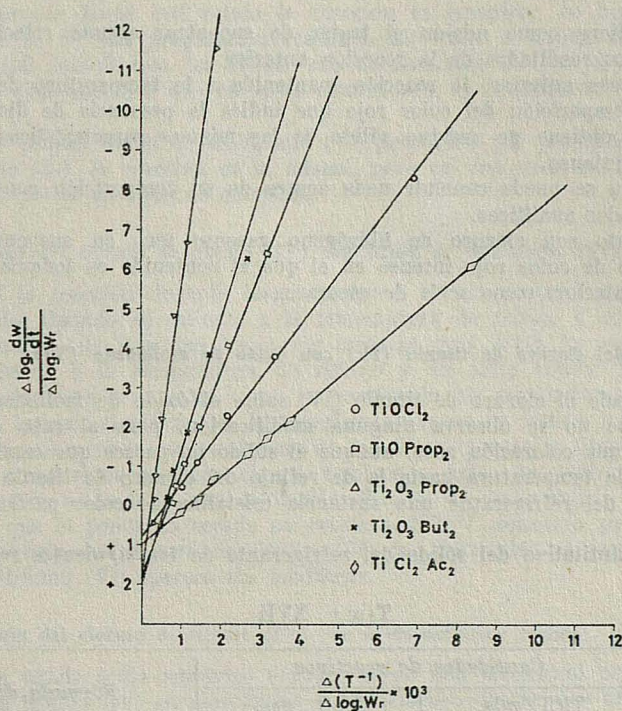


FIG. 26. — Energías de activación y órdenes de reacción por método termogravimétrico

## II. Aportaciones a la química del cloruro de titanio (IV), $\text{TiCl}_4$ .

Además de las aportaciones anteriores al conocimiento del oxodichloruro de titanio (IV), a lo largo del trabajo hemos tenido oportunidad de llevar a cabo ciertas observaciones sobre el cloruro de titanio (IV) que se reseñan a continuación.

### 19. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de cromo (VI).

Esta reacción ha sido estudiada recientemente por P. Ehrlich y W. Engel (14), quienes concluyen que el resultado final es una mezcla de cloruro de cromo (III), oxodichloruro de titanio (IV) y óxido de titanio (IV). Nuestros resultados coinciden con los de los autores citados (véase Ensayo 19, pág. 65). No nos ha sido posible resolver la mezcla en sus componentes ensayando diferencias de solubilidad (con empleo de los disolventes del oxodichloruro de titanio (IV) citados en la Tabla IV, pág. 12) pues los componentes de la mezcla presentan un comportamiento semejante.

Haciendo uso del conocimiento (pág. 15 de que el oxodichloruro de titanio (IV) reacciona con cloruro de hidrógeno gaseoso seco para dar cloruro de titanio (IV), se ensayó el tratamiento de una suspensión etérea de la mezcla de reacción con cloruro



de hidrógeno gaseoso anhidro. Tampoco esto conduce a separación, pues en estas condiciones, también se disuelve el compuesto presente de cromo.

## 20. La reacción del cloruro de titanio (IV) con dioxodicloruro de cromo (VI).

Este ensayo tiene como misión el tratar de encontrar alguna relación que pueda conjugarse con los resultados de la reacción anterior.

Como en el caso anterior, la reacción mantenida a la temperatura de reflujo transcurre hasta la desaparición del color rojo que indica la presencia de dioxodicloruro de cromo (VI) y se obtiene un residuo sólido de las mismas características con un color rojo ahora más intenso.

Tampoco ahora se puede concluir nada acerca de su composición considerando solamente los resultados analíticos.

Por tratamiento con cloruro de hidrógeno gaseoso seco en suspensión etérea se obtiene un sólido de color rojo intenso en el que el contenido es todavía más bajo que en la reacción anterior, como sería de esperar.

## 21. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de molibdeno (VI).

Cuando se añade el cloruro de titanio (IV) sobre el óxido de molibdeno (VI) a temperatura ambiente no se observa ninguna modificación, pero al cabo de un rato el líquido adquiere una coloración rosa, aunque el sólido no parece que cambie de aspecto.

Al aumentar la temperatura hasta la de reflujo del cloruro de titanio (IV) se forma en la parte fría del refrigerante una sustancia cristalina de color pardo, en forma de láminas.

El análisis cuantitativo del sólido del refrigerante da los siguientes resultados:

TABLA XVII

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	TiCl <sub>4</sub> mls.	MoO <sub>3</sub> grs.	
33	20	1,25	Mo <sub>1</sub> Cl <sub>2.03</sub> O <sub>2.15</sub>
34	20	2,13	Mo <sub>1</sub> Cl <sub>1.97</sub> O <sub>2.05</sub>
35	25	5,11	Mo <sub>1</sub> Cl <sub>1.86</sub> O <sub>2.15</sub>

El sólido corresponde por tanto a la composición del dioxodicloruro de molibdeno (VI).

La reacción transcurre de forma totalmente similar al caso anterior del óxido de cromo (VI) con la diferencia de que en este caso se pueden separar fácilmente los productos de la reacción.

Una vez seco el sólido cristalino del refrigerante se ensaya su solubilidad, encontrando que se disuelve en alcohol, tetracloruro de carbono y cloroformo. El producto puede recrystalizarse fácilmente por disolución en ciclohexano, éter de petróleo o benceno a la temperatura de ebullición de estos disolventes y posterior enfriamiento o evaporación del disolvente en baño de agua.

Los cristales obtenidos por este procedimiento, aparecen de color débilmente azulado, lo cual se puede explicar por una débil reducción del molibdeno. No obstante, su análisis modifica muy poco su composición.

El residuo sólido del matraz está constituido por una masa de un color grisáceo cuando se mantiene a la temperatura de reflujo y en frío, aparece al igual que en la reacción con el óxido de cromo (VI), un sólido de color amarillo pálido, como consecuencia de la insolubilización del oxodicloruro de titanio (IV) formado al disminuir la temperatura.



En este caso no se consigue el ataque completo del óxido de molibdeno (VI) que queda aún después de un tratamiento prolongado, en cantidades variables.

El resultado analítico del residuo del matraz de reacción, corresponde a la formación del producto de descomposición térmica del oxodichloruro de titanio (IV) a la temperatura de trabajo, cuando se expresa el molibdeno encontrado como óxido.

Para comprobar hasta qué punto la reacción es completa, se hirvió con hidróxido sódico el residuo de una preparación realizada hirviendo a reflujo durante 50 horas y la determinación cuantitativa del filtrado dio un resultado de 7,35 % de óxido de molibdeno (VI), lo cual significa que en estas condiciones, el rendimiento de la operación es de un 92,65 %.

Cuando se emplea óxido de molibdeno (VI) preparado por precipitación de un molibdato con ácido (39), la reacción es la misma, pero en este caso transcurre con más facilidad, hasta que la reacción se completa.

## 22. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de wolframio (VI).

Mantenida la reacción durante largo tiempo a la temperatura ambiente, no aparece ningún cambio. Cuando se calienta a la temperatura de reflujo y se prolonga el tratamiento, el líquido adquiere una coloración amarilla muy débil. La reacción se mantiene durante 80 horas a la temperatura de reflujo y en estas condiciones el residuo del matraz, filtrado, lavado y seco, tiene un contenido en wolframio que corresponde al óxido inicial, lo cual significa que la transformación no ha tenido lugar. El filtrado solamente da las reacciones características de los iones cloruro y titanio.

Tampoco se consigue reacción alguna empleando óxido de wolframio (VI) preparado por precipitación, acidulando una disolución alcalina de wolframato (57) si bien en este caso, puesto que el producto secado en estufa a 200 °C conserva parte del agua, tiene lugar la hidrólisis del cloruro de titanio (IV) con formación de oxodichloruro, pero el óxido de wolframio (VI) aparece sin modificar.

## 23. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido sulfúrico anhidro.

Cuando se añade ácido sulfúrico anhidro sobre una disolución no demasiado diluida de cloruro de titanio (IV) en cloroformo o tetracloruro de carbono anhidros, se produce un desprendimiento de cloruro de hidrógeno y anhídrido sulfúrico gaseosos a la vez que se deposita en el matraz un sólido apelmazado de color amarillo intenso (véase Ensayo 23, pág. 69). Si se diluye más el cloruro de titanio (IV) hay un período de inducción en las primeras adiciones de ácido sulfúrico, después del cual la reacción comienza y progresa rápidamente con fuerte desprendimiento de calor.

Al cabo de un rato, cuando la reacción se hace más lenta, se calienta hasta que cesa totalmente el desprendimiento gaseoso. Se operó siempre con exceso de cloruro de titanio (IV) respecto del ácido sulfúrico anhidro añadido y el sólido amarillo se filtra finalmente, se lava con tetracloruro de carbono anhidro y se seca en la placa por paso de una corriente de aire seco. El sólido contiene iones titanio y sulfato, además de indicios de ión cloruro que no se llegan a eliminar completamente, pero cuya concentración disminuye mucho cuando se lava prolongadamente el sólido, lo que pone de manifiesto que el ión cloruro no está ligado químicamente al compuesto. Los resultados de las determinaciones analíticas cuantitativas se recogen en la Tabla XVIII.

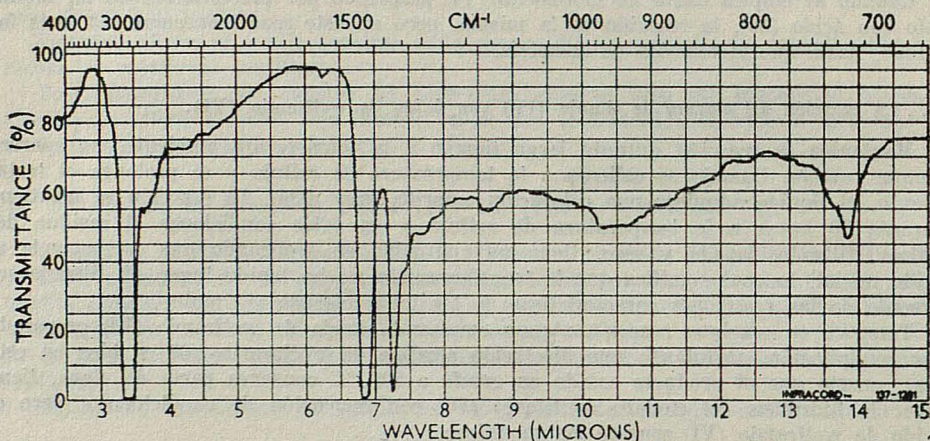
La propiedad más destacada de este producto, que no aparece descrito en la bibliografía, es su rápida descomposición al aire húmedo. Incluso en un desecador con cloruro de calcio se hidroliza si se le mantiene largo tiempo, demostrando con esto que su avidez por el agua es superior a la de este agente desecante. En mucha agua se disuelve dando una disolución clara de la que, al cabo de algún tiempo, precipita dióxido de titanio hidratado si no se añade ácido.

El producto es insoluble en ácido acético y otros disolventes. Por ello no nos fue posible determinar su conductividad y peso molecular.

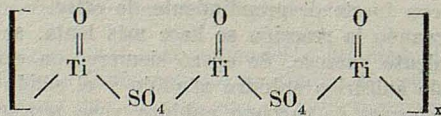


TABLA XVIII

Exp.	Cantidades de reactivos			Fórmula del sólido
	TiCl <sub>4</sub> mls.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mls.	Cl <sub>4</sub> C mls.	
37	10	7,5	30	Ti <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>4/2.93</sup> H <sub>4.03</sub> O <sup>1.09</sup>
38	10	7,5	200	Ti <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>4/2.93</sup> H <sub>3.97</sub> O <sup>1.05</sup>
39	5	3	90	Ti <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>4/2.98</sup> H <sub>4.00</sub> O <sup>1.02</sup>
40	15	11	100	Ti <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sup>2.95</sup> H <sub>4.19</sub> O <sup>1.14</sup>

Fig. 27. — Espectro infrarrojo de TiO(SO<sub>4</sub>).2SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (en Nujol)

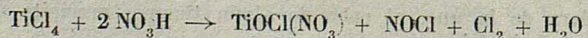
El espectro infrarrojo, tomado en Nujol (fig. 27), presenta una fuerte banda de absorción localizada en 1.170 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración característica del grupo sulfato *dicoordinado en posición puente* (58). Además una ancha banda localizada en la zona de 900 a 1.000 cm<sup>-1</sup> que, como ya hemos dicho, es típica del doble enlace titanio. Esto explica la higroscopicidad del producto, la estructura polímera y su insolubilidad.



en la que, además, a cada átomo de titanio se coordinan dos moléculas de ácido sulfúrico. Esto explica la higroscopicidad del producto, la estructura polímera y su insolubilidad en líquidos con los que no reaccione químicamente.

#### 24. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido nítrico concentrado.

La reacción del cloruro de titanio con ácido nítrico absoluto ha sido estudiada ya (15) y según el esquema:



conduce a la formación de un producto muy higroscópico de composición TiOCl(NO<sub>3</sub>).

Hemos comprobado estos datos de la literatura (véase Ensayo 24, pág. 71) confirman-



dolos íntegramente. El espectro infrarrojo del producto (Fig. 28) pone de manifiesto la existencia de una ancha banda de absorción a  $930\text{ cm}^{-1}$  que asignamos a la vibración del doble enlace titanio oxígeno y bandas de absorción a  $1.000$  y  $1.300\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo nitrato (59).

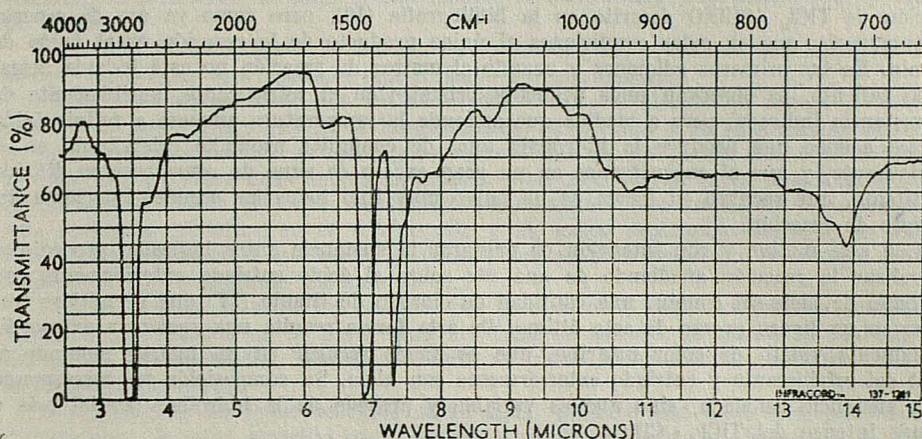


FIG. 28. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiOCl}(\text{NO}_3)$  (en Nujol)

La muestra está un poco hidrolizada (véase la banda en  $1.580\text{ cm}^{-1}$ ) a pesar de las precauciones tomadas y algo impurificada con nitrito (banda a  $1.150\text{ cm}^{-1}$ ).

Cuando no se emplea ácido nítrico absoluto, sino su disolución acuosa concentrada, la primera reacción que se observa es el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso debido a la hidrólisis, pero inmediatamente se producen también cloro y cloruro de nitrosilo debido al proceso mencionado antes. Si se calienta a reflujo, en las paredes del refrigerante se depositan cristales de una sustancia amarilla, cuyo análisis permite asignarle la composición  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClNO}$  y su formación se puede explicar fácilmente considerando que en este caso la presencia de agua produce una gran cantidad de cloruro de hidrógeno, a cuya existencia debe atribuirse la formación de cloruro de nitrosilo (16) en una concentración mucho mayor que cuando se empleaba ácido nítrico anhidro.

W. Hampe ha descrito un compuesto de adición entre cloruro de titanio (IV) y cloruro de nitrosilo, al que atribuye la fórmula  $3\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{ClNO}$  pero, posteriormente, O. C. Dermer y W. C. Fernelius (18) han llamado la atención sobre un error de cálculo cometido por Hampe, pues sus datos analíticos indican la fórmula  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClNO}$ . Así, el compuesto de Hampe y el preparado por nosotros parece ser idéntico, aunque los productos de partida son diferentes.

La preparación de  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClNO}$  por nuestro procedimiento resulta ventajosa sobre el método descrito por los autores anteriores, que exige la preparación previa del cloruro de nitrosilo con los inconvenientes propios de su manejabilidad.

Los resultados analíticos se consignan en la siguiente tabla.

TABLA XIX

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$\text{TiCl}_4$ , mls.	$\text{NO}_3\text{H}$ mls.	
43	25	5	$\text{Ti}_1\text{Cl}_{4.91}(\text{NO})_{1.05}$
44	15	3	$\text{Ti}_1\text{Cl}_{4.91}(\text{NO})_{0.93}$



Al final de la reacción queda en el matraz un exceso de cloruro de titanio (IV) y un sólido de color gris oscuro, que es producto de la descomposición térmica del oxodichloruro de titanio (IV) formado en la hidrólisis del cloruro con el agua del ácido.

Se podría pensar que con la reacción realizada de forma inversa, es decir, dejando gotear el cloruro de titanio (IV) sobre el ácido nítrico concentrado, se llegaría a la formación de  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{ClNO}$  descrito en la bibliografía (19), pero como ya era de esperar se comprueba que en estas condiciones el único producto de la reacción es el óxido de titanio. En las primeras adiciones y cuando el matraz de reacción no está todavía demasiado caliente, se observan unos pequeños cristales en el refrigerante, posiblemente de la sustancia indicada, pero a medida que asciende la temperatura empieza a refluir ácido nítrico acuoso que produce la hidrólisis total de cualquier producto cristalizado en el refrigerante, y que al encontrarnos en un gran exceso de agua da como residuo dióxido de titanio, que recubre en forma de un polvo muy fino todas las paredes interiores del aparato de reacción.

Con este motivo y con intención de preparar la sustancia antes indicada, procedimos a realizar la reacción añadiendo de una vez sobre el ácido enfriado exteriormente con un baño de hielo-sal común, una cantidad de cloruro de titanio (IV) que permitiese trabajar en un ligero exceso de este último. De esta forma resulta una sustancia extraordinariamente volátil de color amarillo, que se puede recoger en un matraz montado al final del refrigerante y enfriado exteriormente con hielo. Su composición no corresponde a la sustancia señalada, sino que es variable y procede de la hidrólisis parcial más o menos intensa del  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClNO}$ .

El espectro infrarrojo de la sustancia preparada se toma en Nujol con precauciones especiales para evitar su hidrólisis por la humedad del aire. La muestra se prepara, como en casos anteriores, haciendo uso del dispositivo de "caja seca". Sin embargo, aún en estas condiciones, se observa en el espectro la presencia de débiles bandas de absorción correspondientes al agua.

Como notas características de este espectro (Fig. 29) hay que señalar la presencia de una estrecha banda de absorción fuerte localizada en  $1.790\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al cloruro de nitrosilo (60) y una ancha y débil banda entre  $900$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de enlace doble titanio oxígeno, cuya formación hay que atribuirle a la hidrólisis observada.

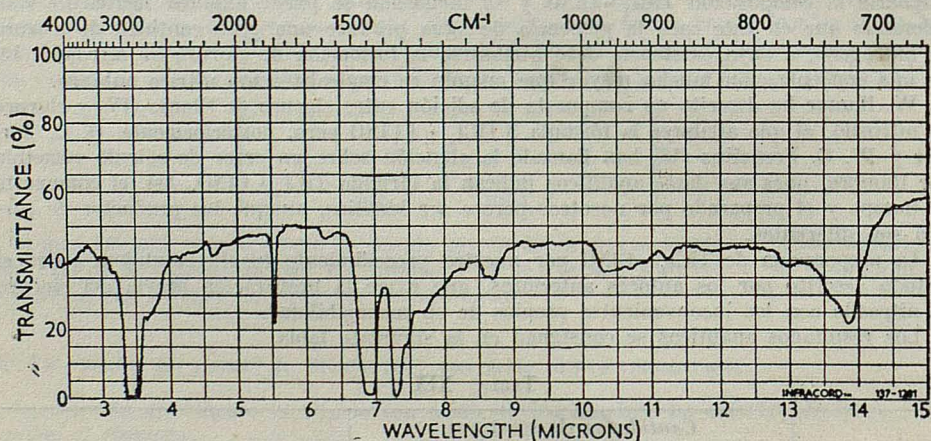


FIG. 29. — Espectro infrarrojo de  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ClNO}$  (en Nujol)



25. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido iódico.

Walter Engel y Paul Ehrlich (14) han descrito la reacción entre el cloruro de titanio (IV) y el pentóxido de iodo, encontrando según sus afirmaciones como productos de reacción, el triclорuro de iodo y una mezcla de oxodiclорuro de titanio (IV) y dióxido de titanio.

Siguiendo nuestra línea de trabajo en reacciones de aquella sustancia frente a los ácidos, ensayamos esta reacción con el ácido correspondiente.

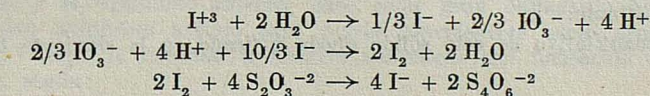
En el momento de la adición del ácido iódico sobre el cloruro de titanio (IV) se produce un color rojizo que se va intensificando. Al calentar a la temperatura de reflujo, se intensifica todavía más el color y se observa que en las partes más frías del matraz se empiezan a formar unas agujas de intenso color rojo que se hacen amarillas al perder el cloruro de titanio (IV) que las empapa inicialmente. Para conseguir la formación de esta sustancia cristalina en el refrigerante y su mejor separación después, se conduce la reacción rodeando el matraz de amianto y haciendo el vacío con la trompa de agua, empleando un refrigerante bastante largo.

Cuando se trata de secar los cristales por paso de aire, éstos desaparecen enseguida y aparecen condensados en la parte final del tubo de cloruro de calcio, lo cual pone de manifiesto su volatilidad. Simultáneamente se puede comprobar en la salida de gases la presencia de cloro.

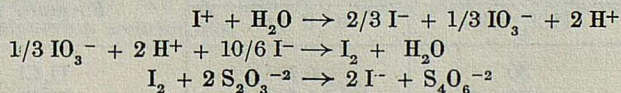
Este producto sin lavar recogido sobre agua, produce una disolución perfectamente transparente de color amarillo como consecuencia de la formación de iodo y da además de ésta las reacciones positivas de iones cloruro, ioduro y titanio; este último según se demostrará más tarde, como consecuencia del cloruro de titanio (IV) que impregna el sólido.

Todas las propiedades indicadas parecen coincidir con las del triclорuro de iodo y para su comprobación se hace un estudio analítico del número de equivalentes de iodo liberados cuando la sustancia impurificada con cloruro de titanio (IV) se recoge sobre agua y se valora en presencia de ioduro de potasio o reduciendo previamente a ioduro. Dicho estudio analítico se realiza según el siguiente método.

Una muestra se recoge sobre una disolución de ioduro de potasio y después de acidular con ácido sulfúrico, se valora el iodo liberado con disolución de tiosulfato sódico (20). En el supuesto de que fuera  $Cl_3I$  se verificaría:

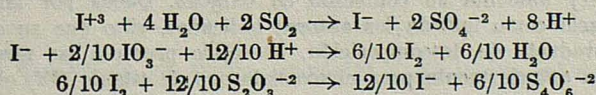


lo cual significa que 1 mol de  $Cl_3I$  corresponde a 4 moles de  $S_2O_3^{2-}$ . En el supuesto de que fuera  $ClI$  se verificaría:



lo cual significa que 1 mol de  $ClI$  corresponde a 2 moles de  $S_2O_3^{2-}$ .

Otra muestra se recoge sobre agua, se acidula con ácido sulfúrico, se reduce con anhídrido sulfuroso y se hierve hasta la completa eliminación del reductor. Después se oxida con exceso de disolución de iodato potásico y ajustando la acidez en medio acético a pH 4,5 se valora el iodo liberado con tiosulfato (21). En el supuesto de que fuera  $Cl_3I$  se verificaría:





lo cual significa que 1 mol de  $\text{Cl}_3\text{I}$  corresponde a  $6/5$  moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ . En el supuesto de que fuera  $\text{ClI}$ , 1 mol de  $\text{ClI}$  correspondería igualmente a  $6/5$  moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ .

Siguiendo este procedimiento, si la sustancia es  $\text{Cl}_3\text{I}$  la relación entre los volúmenes de tiosulfato consumidos en el primero y segundo procedimientos debe ser de  $\frac{4}{6/5} = 3,333$ ; mientras que si la sustancia es  $\text{ClI}$ , dicha relación debe ser de 1,666.

Los resultados encontrados son los siguientes:

TABLA XX

Exp.	Volumen de tiosulfato sódico mls.		Relación de equiv.		
	Muestra recogida sobre IK	Muestra reducida con $\text{SO}_2$	Exp.	Teórica $\text{Cl}_3\text{I}$	$\text{ClI}$
45	8,22	2,50	3,288	3,333	1,666
46	10,80	3,19	3,385	3,333	1,666

Por otra parte se hace el espectro de la disolución anaranjada o rojiza según la concentración que se obtiene en el filtrado.

El espectro de absorción del tricloruro de iodo consiste según la bibliografía consultada (22) en la superposición de los espectros del cloro y del monocloruro de iodo, presentando las disoluciones de este último en los disolventes en que da color anaranjado, como es en nuestro caso con el cloruro de titanio (IV), una banda de absorción en una longitud de onda de  $373 \text{ m}\mu$ . La coincidencia de esta banda con los resultados señalados más tarde en la figura 31, pág. 74, es otra prueba más en apoyo de nuestra afirmación pues si bien este estudio no permite dilucidar entre tricloruro y monocloruro de iodo, sí es posible con los resultados de las iodometrías anteriores.

El residuo sólido del matraz que presenta color rojo, se filtra, se lava sucesivamente en la placa con tetracloruro de carbono, con lo cual su color se debilita y pasando por un color amarillo acaba por aparecer blanco si el lavado se repite prolongadamente. Posteriormente se seca por paso de aire seco. Este sólido da reacciones positivas para los iones cloruro y titanio.

El análisis cuantitativo de este sólido queda indicado en la siguiente tabla.

TABLA XXI

Exp.	Cantidades de reactivos		Fórmula del sólido
	$\text{TiCl}_4$ mls.	$\text{IO}_3\text{H}$ grs.	
45	30	3,77	$\text{Ti}_1\text{Cl}_{1,72}\text{O}_{1,14}$
46	20	1,34	$\text{Ti}_1\text{Cl}_{1,69}\text{O}_{1,15}$

Este resultado analítico era el que se esperaba, puesto que todas estas reacciones conducen a la formación de oxodicloruro de titanio (IV) que a la temperatura de trabajo sufre la descomposición térmica de que ya hemos hablado (véase pág. 11), tanto mayor cuanto mayor es el tiempo de calentamiento a reflujo, motivo por el cual desciende su contenido en cloro y aumenta su contenido en oxígeno. Queda por tanto demostrado que no es una mezcla como indican los autores indicados, sino que su composición corresponde a este producto de descomposición. El sólido presenta las mismas reacciones que se han indicado anteriormente para el oxodicloruro de titanio (IV) obtenido por vía térmica.

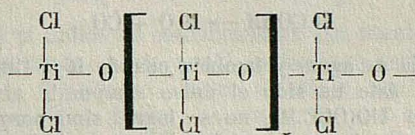


### Consideraciones teóricas

Damos en lo que sigue una breve ojeada de conjunto a algunos aspectos destacados de los estudios realizados, divididos en dos apartados: reacciones de oxodicloruro y de cloruro de titanio (IV).

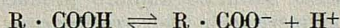
#### A. Oxodicloruro de titanio (IV), $TiOCl_2$

Dada la estructura polímera propuesta y confirmada mediante estudios espectrales para el oxodicloruro de titanio (IV)

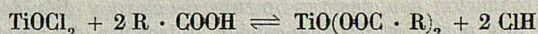


se pueden esperar reacciones que afecten: 1. A la rotura de los enlaces titanio-cloro. 2. A la rotura de los enlaces titanio-oxígeno con degradación de la cadena. 3. Reacciones de adición, pues el índice de coordinación máximo del titanio es de 6 y no de 4 que es el que presenta en el oxodicloruro.

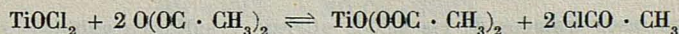
Nuestro trabajo, pone de manifiesto que con ácidos orgánicos anhidros, es decir, compuestos de características de ácido muy débil y con una autodisociación:



muy poco pronunciada, el proceso que tiene lugar es la sustitución de cloruro por radical acilato, formándose los correspondientes oxodiacilatos de titanio (IV).



La energía de activación de estos procesos es baja, pues todos tienen lugar en condiciones suaves y el equilibrio anterior debe estar muy desplazado hacia la derecha pues incluso con anhídrido acético (que puede considerarse como acetato de acetilo  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}^- \text{OC} \cdot \text{CH}_3^+$ ) la reacción transcurre fácilmente con formación de oxodiacetato de titanio (IV), según:



Charlot y Trémillon (61) dan los siguientes valores para los productos iónicos de algunos de los compuestos mencionados.

TABLA XXII

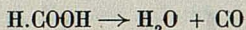
Compuesto	$K = [R \cdot \text{COO}^-] [H^+]$
Acido fórmico ... ..	$10^{-6,2}$
Acido acético ... ..	$10^{-14,6}$
Anhídrido acético ... ..	$10^{-14,5}$

Es indudable que los de los ácidos propiónico y n-butírico anhidros son más bajos todavía.



Así pues, la afinidad del titanio para el cloro es inferior que para el oxígeno, en el oxodichloruro de titanio (IV) y con reactivos diferenciadores, como los compuestos orgánicos de que tratamos, se produce un ataque selectivo a los enlaces titanio-cloro. Cuando el oxodichloruro de titanio (IV) se hace reaccionar con agua se produce una destrucción total del producto, formándose dióxido de titanio hidratado como final. Aquí opera el mismo efecto citado: sustitución de enlaces titanio-cloro por enlaces titanio-oxígeno, pero además el agua provoca una degradación de la cadena. Cuando los enlaces titanio-cloro han sido previamente reemplazados por enlaces titanio-oxígeno, como es el caso en los oxodiacilatos, la acción del agua provoca una degradación de la cadena solamente hasta formar  $Ti_2O_3(OOC.R)_2$ .

Cuando  $R = H$ , es decir, en el caso del ácido fórmico este es el único compuesto aislable debido a que la descomposición (8)

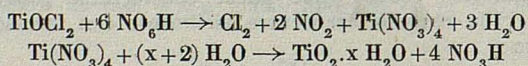


hace inevitable la presencia de agua, y también cuando  $R = CH_3.CH_2.CH_2$ , es decir en el caso del ácido n-butírico, éste ha sido el único compuesto aislado, si bien no porque el producto de sustitución  $TiO(OOC.R)_2$  no se logre, sino porque la longitud de la cadena orgánica es ya tan grande que no nos ha sido posible cristalizar el oxodibutirato de titanio (IV) que indudablemente se forma.

Cuando la disociación del ácido que reacciona con oxodichloruro de titanio (IV) es mayor, es decir, en el caso de los ácidos inorgánicos, o cuando se le exalta por empleo de un disolvente (como cuando se emplean mezclas de ácido y anhídrido acéticos), el ataque al oxodichloruro de titanio (IV) deja de ser selectivo y se producen simultáneamente la sustitución del cloro y la degradación de la cadena.

Así, la reacción con el ácido sulfúrico anhídrido produce la disolución completa del sólido, lo cual exige la despolimerización del oxodichloruro de titanio (IV), formándose finalmente  $TiOSO_4.2SO_4H_2$ , al que aludimos luego al comentar la reacción del cloruro de titanio (IV) con este mismo ácido.

En el caso del ácido nítrico se produce también una reacción de este tipo, si bien acompañada de una oxidación con desprendimiento de cloro y dióxido de nitrógeno como producto reducido y una posterior descomposición hidrolítica del producto de la reacción a costa del agua formada en la descomposición térmica del ácido nítrico anhídrido y desprendida en la reacción. Las reacciones transcurren de acuerdo con la siguiente serie de procesos (24):

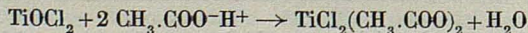


En los dos casos tratados de los ácidos nítricos y sulfúrico anhídridos se debe producir la sustitución de los cloros por grupos nitrato y sulfato respectivamente, dada la diferencia de electronegatividades entre los iones cloruro y nitrato o sulfato (25), aunque esto no ha podido ser comprobado.

Ya se ha señalado antes que en el caso del ácido acético anhídrido cuyo producto iónico tiene un valor excesivamente bajo, se produce el oxodiacetato de titanio (IV) sin ruptura solvolítica de la cadena.

Cuando al ácido acético se añade anhídrido acético, se produce un aumento de disociación (23) que puede ser seguido mediante un estudio conductimétrico de las mezclas. Como consecuencia de este aumento de disociación, sobreviene un aumento de la concentración de iones hidrógeno, que se traduce en un mejor ataque solvolítico de la cadena.

En este caso la reacción transcurre según:

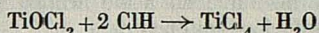


con producción de dichlorodiacetato de titanio (IV) que ya aparece citado en la biblio-

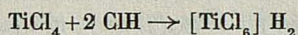


grafía, en donde se describe su preparación por reacción del cloruro de titanio (IV) con dicha mezcla de ácido acético y anhídrido acético anhidros (9).

El cloruro de hidrógeno anhidro es muy poco disociable, pero su disociación aumenta cuando se disuelve cloruro de hidrógeno gaseoso en disolventes orgánicos. En estas condiciones reacciona con el oxodichloruro de titanio (IV) según el proceso:

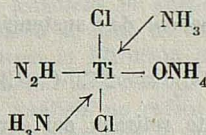


de tal forma que el cloruro de titanio (IV) obtenido queda disuelto en el éter etílico anhidro. Todavía en este caso la reacción va más allá con producción del ácido hexaclorotitanico (34), según la reacción:



completando de esta forma el índice de coordinación 6 del titanio.

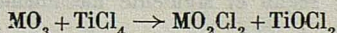
Todos los reactivos comentados hasta aquí, pueden representarse en general por RH y son de naturaleza ácida. Cuando se emplea amoníaco, un compuesto de la misma fórmula general pero de carácter básico, se encuentra un comportamiento diferente. Para este reactivo, la parte más accesible del oxodichloruro de titanio (IV) son precisamente los enlaces titanio-oxígeno, de manera que se produce una degradación de la cadena sin sustitución de los átomos de cloro. Además, dado el carácter de ácido de Lewis del cloruro de titanio (IV) y el comportamiento del amoníaco como una base de Lewis fuerte, se superpone aquí la tercera posibilidad de las mencionadas al principio y se incorporan dos moléculas de amoníaco, formándose finalmente el compuesto:



en el que el titanio alcanza su saturación coordinativa.

#### B. Cloruro de titanio (IV), $TiCl_4$ .

Las reacciones con los trióxidos de cromo, molibdeno y wolframio son reacciones de sustitución de oxígeno por dos átomos de cloro, en las que el cloruro de titanio (IV) se comporta como otros halogenuros covalentes.



y concretamente, en el caso de los tres óxidos estudiados su comportamiento es análogo al observado por R. Usón y M. P. Puebla (26) con el cloruro de acetilo: mientras los trióxidos de cromo y molibdeno con estructuras cristalinas menos compactas (27) reaccionan de acuerdo con el esquema anterior formando dioxodichloruros de cromo (VI) y de molibdeno (VI) respectivamente, el trióxido de wolframio con una red más compacta y firme (27) no reacciona. Análogamente, mientras el cromo (VI) del dioxodichloruro de cromo oxida cloruro a cloro, reduciéndose el Cr (VI) a Cr (III), el dioxodichloruro de molibdeno (VI) es más estable (la mayor estabilidad de la valencia de grupo en los elementos más pesados de los grupos de transición) y puede aislarse como tal.

De las reacciones con oxiácidos inorgánicos (sulfúrico, nítrico e iódico anhidros y ácido nítrico acuoso concentrado), la reacción con ácido sulfúrico transcurre de modo distinto a los otros casos, porque este ácido es el único cuyo potencial redox es insuficiente para oxidar cloruro a cloro. Con ácido sulfúrico se forma  $TiO(SO_4)_2 \cdot 2SO_4H_2$ , lo que parecería indicar la adopción de una estructura catenaria con enlaces titanio oxígeno de acuerdo con el hecho de que el  $TiOSO_4$  también los presenta (28). Sin embargo, el espectro infrarrojo del producto revela la existencia de enlaces dobles titanio-oxígeno. El

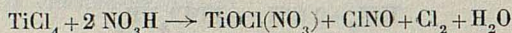


compuesto tiene realmente una estructura catenaria pero con los grupos  $\text{SO}_4$  actuando como puente (véase pág. 40). Este mismo es el producto formado por la acción del ácido sulfúrico anhidro sobre oxodicloruro de titanio (IV).

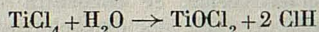
Por otra parte las dos moléculas de ácido sulfúrico están incorporadas como moléculas de solvatación y no formando un complejo  $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_3] \text{H}_4$ , como lo demuestra el hecho de que el producto sea insoluble en ácido acético glacial, que en caso contrario lo solubilizaría dando una disolución conductora.

Los ácidos iódico y nítrico anhidros tienen un potencial redox capaz de producir la oxidación del cloruro con desprendimiento de cloro.

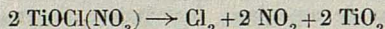
Frente al ácido nítrico anhidro el mecanismo de reacción propuesto (15) corresponde al proceso:



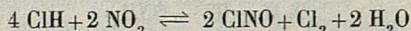
En el caso por nosotros estudiado del ácido nítrico acuoso concentrado, es necesario considerar que se produce primero la hidrólisis del cloruro de titanio (IV), que en un gran exceso del mismo transcurre según:



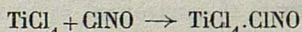
Simultáneamente el ácido nítrico anhidrizado por la reacción anterior reacciona según el mecanismo propuesto para dar el oxocloronitrato de titanio (IV), que a la temperatura de reflujo del cloruro de titanio, se descompone para dar:



De esta forma, tenemos en presencia dos sustancias que inmediatamente reaccionan según (16):

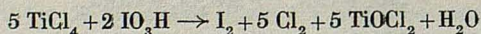


en donde el agua es inmediatamente retirada del equilibrio para producir la hidrólisis del cloruro de titanio (IV) con lo cual el equilibrio se desplaza. Como consecuencia, nos encontramos con una concentración de cloruro de nitrosilo mucho mayor que en el caso del ácido nítrico anhidro, lo cual produce:

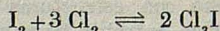


sustancia volátil que a la temperatura de trabajo sublima y condensa en el refrigerante.

También en el caso del ácido iódico tiene lugar la oxidación con desprendimiento de cloro, que podemos proponer según el siguiente mecanismo:

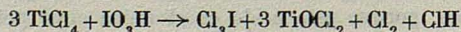


Simultáneamente con estas concentraciones de iodo y cloro tiene lugar:



y como en el caso anterior, el tricloruro de iodo que es volátil y soluble en el exceso de cloruro de titanio (IV), cristaliza en las partes frías del aparato de reacción.

No hay que olvidar que también en este caso tiene lugar la hidrólisis del cloruro de titanio (IV) a costa del agua producida en la primera reacción para dar el oxodicloruro de titanio y desprender cloruro de hidrógeno gaseoso. Teniendo en cuenta todos estos procesos parciales, la reacción global se puede representar según:



Como ya hemos indicado anteriormente, el oxodicloruro de titanio (IV) no aparece nunca con tal al final de la reacción conducida en caliente debido a su descomposición parcial.



## Descripción detallada de las experiencias

### ENSAYO 1. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de arsénico (III).

La reacción se realiza en el aparato de la fig. 33, según el siguiente procedimiento:

En un matraz bien seco de 100 mls. se coloca el cloruro de titanio (IV)<sup>1</sup>, que ha sido destilado previamente en presencia de unas virutas de cobre; la cantidad de reactivo empleada se calcula por medida con pipeta del volumen. En dicho matraz se ha introducido previamente un núcleo de hierro encerrado en una ampolla de vidrio para la agitación magnética. Lo más rápidamente posible se oclpa al matraz un refrigerante esmerilado R seco y por su parte superior, retirando la pieza D que contiene cloruro de calcio anhidro como agente desecante, se va añadiendo el óxido de arsénico (III), que ha sido desecado previamente en la estufa a 110-120 °C durante 24 horas. La cantidad de óxido añadida se calcula por diferencia de pesada del presasustancias que lo contiene antes y después de la adición.

Siguiendo este cuidadoso modo de operar, se puede evitar en todo momento la presencia de humedad, que produciría la hidrólisis tanto del cloruro de titanio (IV) como de los productos de la reacción.

Se mantiene ahora la reacción durante el tiempo requerido en cada Experiencia y a la temperatura deseada, calentando si es necesario con la resistencia alojada en el propio agitador.

Una vez terminada la reacción se añade ciclohexano anhidrizado por destilación en presencia de sodio, para poner el producto en suspensión y agitando se vierte su contenido en una placa filtrante instalada al final de un tren de desecación T, como indica la fig. 32, consiguiendo de esta forma la filtración con exclusión de la humedad. El sólido se lava entonces en la placa con ciclohexano dejando escurrir sin succión hasta que el filtrado pasa incoloro y su análisis no indica la presencia de titanio.

En el filtrado se determina cualitativamente la presencia de iones cloruro (30), titanio (62) y arsénico (III) (63).

El sólido se seca en la placa pasando a su través una corriente de aire seco, sustituyendo el matraz M de recogida de filtrados por otro limpio y seco. El análisis cualitativo del sólido indica la existencia de los iones cloruro (30) y titanio (IV) (62).

Esta técnica es la forma general de operar en todas las experiencias realizadas en este trabajo.

#### Experiencia 1

Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 3,3139 grs. de óxido de arsénico (III) y 25 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: 0,3331 grs. de muestra se recogen sobre agua en matraz esmerilado, tapando el matraz inmediatamente con objeto de evitar pérdidas de cloruro de hidrógeno gaseoso producido en la hidrólisis. Después se acidula con ácido sulfúrico concentrado hasta que la disolución es transparente y posteriormente se recoge en un vaso para la determinación gravimétrica de cloruro (31).

En otra muestra que se toma siguiendo las mismas precauciones se determina cloruro por volumetría según el método de Volhard (64).

Las muestras que se destinan a la determinación de titanio se recogen directamente sobre un vaso de precipitados, puesto que en este caso no es necesario tomar precauciones para recoger los gases desprendidos en la hidrólisis. El titanio se determina siempre por gravimetría, mediante precipitación de la disolución con hidróxido amónico (65).

<sup>1</sup> Se ha utilizado cloruro de titanio (IV) cedido amablemente por Dow-Unquinesa y cloruro de titanio (IV) purísimo de Fluka A. G.



*Titanio.* — 0,28130 grs. de muestra dan 0,15191 grs. de  $\text{TiO}_2$ , que corresponde a 32,40 % de Ti.

0,49540 grs. de muestra dan 0,26950 grs. de  $\text{TiO}_2$ , que corresponde a 32,64 % de Ti.

*Cloruro.* — 0,33310 grs. de muestra dan 0,64560 grs. de  $\text{AgCl}$ , que corresponde a 47,95 % de Cl.

0,28600 grs. de muestra — 50 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1007 N — 12,55 mls.  $\text{KSCN}$  0,0927 N, corresponde 47,99 % Cl.

*Oxígeno.* — El oxígeno se calcula por diferencia de cargas. Para ello, una vez determinado el número de átomos de titanio y cloro, se calcula el número de átomos de oxígeno necesario para compensar las cargas y de aquí, el tanto por ciento. En este caso particular corresponden 1,352 átomos de cloro y 0,678 átomos de titanio y teniendo en cuenta las valencias correspondientes quedan en exceso 1,300 cargas positivas, para compensar las cuales hacen falta 0,680 átomos de oxígeno, lo cual corresponde a un 10,88 %.

Este mismo método se utilizará en todas las demás determinaciones.

*Indeterminado.* — Residuo 8,63 %. Esta indeterminación se encuentra siempre que se utiliza, como en esta experiencia, éter de petróleo como disolvente de lavado. Véase página 10.

#### Experiencia 2

Tiempo de reacción: 5 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 5,3370 grs. de óxido de arsénico (III) y 40 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: 0,90010 grs. de muestra se disuelven como se ha indicado y se recogen en matraz aforado de 500 mls.

*Titanio.* — 100 mls. disolución dan 0,10187 grs. de  $\text{TiO}_2$ , corresponde a 33,95 % de Ti.

100 mls. de disolución dan 0,10163 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 33,87 % de Ti.

*Cloruro.* — 25 mls. disolución — 20 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1008 N — 13,00 mls.  $\text{KSCN}$  0,1054 N; corresponde a 50,88 % de Cl.

50 mls. disolución dan 0,17900 grs.  $\text{AgCl}$ ; corresponde a 49,12 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 11,33 %.

*Indeterminado.* — Residuo 4,76 %. También en este caso se empleó éter de petróleo como disolvente de lavado.

#### Experiencia 3

Tiempo de reacción: 4 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 6,8408 grs. de óxido de arsénico (III) y 50 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: 0,65300 grs. de muestra sólida se recogen sobre agua, con las mismas precauciones ya señaladas. Se recoge la disolución en matraz aforado de 500 mls.

*Titanio.* — 200 mls. disolución dan 0,15605 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,84 % de Ti.

200 mls. disolución dan 0,15575 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,78 % de Ti.

*Cloruro.* — Se determinan sobre los filtrados de las determinaciones de titanio, acidulando con ácido nítrico y añadiendo 50 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1006 N consumen (en ambos casos) 11,45 mls.  $\text{KSCN}$  0,1051 N; corresponde a 51,94 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 12,19 %.

*Indeterminado.* — Residuo 0,06 %. Se empleó ciclohexano para cromatografía como disolvente de lavado.

#### Experiencia 4

Tiempo de eracción: 18 horas. Temperatura: 14 horas a temperatura ambiente y 4 horas a la temperatura de reflujo del cloruro de titanio (IV).



Reactivos empleados: 2,1213 grs. de óxido de arsénico (III) y 30 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: 0,2104 grs. de muestra se recogen sobre agua y se llevan a matraz aforado de 250 mls. (A).

Otra muestra de 0,8273 grs. se lleva a 250 mls. (B).

*Titanio.* — 100 mls. de disolución (A) dan 0,0539 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 38,42 % de Ti.

100 mls. disolución (B) dan 0,2028 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 36,77 % de Ti.

*Cloruro.* — 50 mls. disolución (A) — 25 mls.  $AgNO_3$  0,1007 N — 21,40 mls. KSCN 0,0927 N; corresponde a 44,96 % de Cl.

25 mls. disolución (B) producen 0,1488 grs.  $AgCl$ ; corresponde a 44,43 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 15,01 %.

*Indeterminado.* — Residuo 2,71 %.

#### Experiencia 5

Tiempo de reacción: 54 horas. Temperatura: 14 horas a la temperatura de reflujo del cloruro de titanio (IV) y con agitación y el resto a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,1672 grs. de óxido de arsénico (III) y 20 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido:

*Titanio.* — 0,54340 grs. de muestra dan 0,32425 grs.  $TiO_2$  corresponde a 35,80 % de Ti.

0,33680 grs. de muestra dan 0,20208 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 36,00 % de Ti.

*Cloruro.* — 0,1310 grs. muestra dan 0,2194 grs.  $AgCl$ ; corresponde a 41,45 % de Cl. 0,1636 grs. muestra — 25 mls.  $AgNO_3$  0,1008 N — 5,80 mls. KSCN 0,1054 N; corresponde a 41,35 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 14,72 %.

*Indeterminado.* — 7,98 %. Se empleó éter de petróleo como disolvente de lavado.

#### Experiencia 6

Esta experiencia se realiza poniendo el oxodichloruro de titanio (IV) en un matraz de 100 mls. limpio y seco que se monta en el aparato de la fig. 33 y se somete a la llama directa del mechero. El oxodichloruro de titanio (IV) empleado es el obtenido a temperatura ambiente en la Experiencia 3.

El cloruro de titanio (IV) producido en la descomposición deberá hervir y refluir al matraz. No obstante, no se llega a observar líquido en el refrigerante, puesto que la muestra tomada produce una cantidad demasiado pequeña de cloruro de titanio (IV).

Terminando el tratamiento se saca el sólido resultante y se vierte en la placa filtrante de la fig. 32, lavándolo con ciclohexano y secándolo por paso de aire seco, siempre con exclusión de la humedad.

El sólido resulta ser poco soluble en ácidos y en bases tanto diluidos como concentrados y en caliente. Para realizar las determinaciones cuantitativas es necesario por tanto, someterlo a una fusión alcalina con carbonato sódico en crisol de platino (66).

Tiempo de calentamiento: 40 horas.

Temperatura aproximada: 300 °C.

Cantidad de reactivo: 3,1625 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) procedente de la Experiencia 3.

Análisis del residuo: 0,92107 grs. se someten a fusión alcalina con carbonato sódico y se recogen en agua acidulada con ácido sulfúrico, llevando el volumen a 500 mls. en matraz aforado.

*Cloruro.* — 50 mls. disolución — 50 mls.  $AgNO_3$  0,1008 N — 37,85 mls. KSCN 0,1054 N; corresponde a 40,45 % de Cl.



25 mls. disolución — 15 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1008 N — 9,25 mls. KSCN 0,1054 N; corresponde 41,34 % de Cl.

*Titanio.* — 100 mls. disolución dan 0,11842 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 38,56 % de Ti.  
100 mls. disolución dan 0,11816 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 38,48 % de Ti.

*Oxígeno.* — Resulta 17,50 %.

*Indeterminado.* — Residuo 2,68 %.

## ENSAYO 2. Termogravimetría del oxodicloruro de titanio (IV).

Todas las medidas se realizan a presión ordinaria empleando atmósfera inerte de nitrógeno o anhídrido carbónico secos. Para ello se intercalan entre la bombona y la entrada de gas en el aparato, dos frascos lavadores con ácido sulfúrico y un tubo conteniendo pentóxido de fósforo.

El cilindro del aparato registrador gira a una velocidad de una vuelta cada tres horas y el regulador de temperatura se mantiene con una velocidad de calentamiento de 300 °C por hora. De esta forma se obtiene una curva que señala la pérdida de masa en función de la temperatura.

Las gráficas se presentan en las figs. 12 y 13. En estas gráficas, la línea de trazo continuo indica la pérdida de masa, mientras que la línea de rayas señala la variación de la temperatura. Se señala con una línea de puntos y rayas la pérdida teórica de masa que correspondería a la descomposición de la muestra de acuerdo con la ecuación indicada en la gráfica. A la izquierda del dibujo hay un segmento que indica la pérdida de masa correspondiente a 50,00 mgrs.

Una vez alcanzada la constancia de peso (trazo horizontal de la línea de trazo continuo), se saca el crisol del aparato y se conserva la muestra sólida resultante para hacer más tarde las determinaciones analítica correspondientes.

El producto final de la descomposición es insoluble en agua y en ácidos y para ponerlo en disolución es necesario someterlo a una fusión alcalina con carbonato sódico (66).

### Experiencia 7

Temperatura inicial: 19 °C. Temperatura final: 883 °C.

Muestra tomada: 247,33 mgrs. Residuo: 78,10 mgrs.

Atmósfera inerte de nitrógeno seco.

Análisis del residuo: 77,58 mgrs. se someten a fusión alcalina con carbonato sódico y se recogen sobre agua acidulada con ácido sulfúrico.

*Titanio.* — La precipitación de esta muestra da 78,22 mgrs. de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 100,82 % de  $\text{TiO}_2$ .

### Experiencia 8

Temperatura inicial: 20 °C. Temperatura final: 810 °C.

Muestra tomada: 249,80 mgrs. Residuo: 74,80 mgrs.

Atmósfera inerte de anhídrido carbónico seco.

Análisis del residuo: 68,47 mgrs. se someten a fusión alcalina con carbonato sódico y se recogen sobre agua acidulada con ácido sulfúrico.

*Titanio.* — La precipitación de esta muestra produce 68,60 mgrs. de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 100,19 % de  $\text{TiO}_2$ .



### ENSAYO 3. Solubilidad del oxodicloruro de titanio (IV) en disolventes orgánicos.

Se ha ensayado la solubilidad de esta sustancia en disolventes orgánicos, que fueron anhidrizados mediante ebullición a reflujo con un agente deshidratante adecuado y posterior destilación en presencia de dicho agente deshidratante. Para ello se emplearon los siguientes métodos:

- Acetona.* — Con carbonato potásico (43).
- Cloroformo.* — Con cloruro de calcio anhidro (44).
- Tetracloruro de carbono.* — Con cloruro de calcio anhidro (45).
- Sulfuro de carbono.* — Con pentóxido de fósforo (47).
- Eter etílico.* — Con cloruro de calcio anhidro (46).
- Alcohol etílico.* — Con cal viva (33).
- Eter de petróleo.* — Con sodio metálico (32).
- Ciclohexano.* — Con sodio metálico (47).
- Xilol.* — Con pentóxido de fósforo y sodio metálico (48).
- Benceno.* — Con pentóxido de fósforo y sodio metálico (49).
- Acetato de etilo.* — Con carbonato potásico (50).

Una muestra de sólido se añade sobre el disolvente en un tubo de ensayo y se agita en frío y calentando hasta ebullición. Después de filtrar se ensaya la presencia de los iones titanio (62) y cloruro (30) en el filtrado.

Decimos que la sustancia es soluble cuando da claramente las reacciones analíticas; decimos que es poco soluble cuando la determinación de ión cloruro produce una ligera opalinidad con nitrato de plata y decimos que es insoluble cuando no se observan en absoluto resultados positivos. (Véase Tabla IV, pág. 12).

### ENSAYO 4. Espectro infrarrojo y estructura del oxodicloruro de titanio (IV).

Tanto en éste como en otros espectros infrarrojos de otros preparados se sigue el método descrito a continuación.

Como medio de suspensión del sólido se emplea Nujol, aceite mineral cuyo espectro presenta, por orden de intensidad, las siguientes bandas de absorción: 2.940; 1.460; 1.375, y 722  $cm^{-1}$ . Se pulverizan unos mgrs. del sólido en un mortero de ágata y se mezclan en el mismo mortero con una o dos gotas de Nujol.

En el presente caso y en otros similares, dada la facilidad con que la sustancia se hidroliza al aire y puesto que el polvo que se va a someter a determinación es ya lo suficientemente fino, se añade éste sobre el Nujol, se agita rápidamente y se coloca una muestra entre los cristales. En casos especiales es necesario realizar todas estas operaciones en el interior de una "caja seca" construida por nosotros.

Aún con estas precauciones, aparecen en la gráfica correspondiente, fig. 1, pág. 12, débiles bandas de absorción debidas al agua.

### ENSAYO 5. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido fórmico anhidro.

Se emplea ácido fórmico acuoso del 80 % Probus.

El ácido se anhidriza (10) empleando sulfato de cobre (II) anhidro como agente desecante, el cual se puede preparar (11) calentando sulfato de cobre (II) pentahidratado a 250 °C en baño de arena hasta peso constante. Para ello se mezcla el ácido fórmico con el sólido, poniendo este último en un 50 % en exceso sobre la cantidad teóricamente calculada y se mantienen en reposo durante cinco días. Entonces se añaden unos trozos de porcelana para homogeneizar la ebullición y se destila a presión reducida mediante el vacío de una trompa de agua, recogiendo el destilado que pasa entre 52 y 55 °C.



En un matraz de reacción limpio y seco se pone el oxodichloruro de titanio (IV) cuya cantidad se conoce por diferencia de pesada y el matraz con el sólido se coloca como colector en el aparato de destilación, recogiendo un volumen de ácido fórmico anhidro que se calcula aproximadamente.

El matraz se lleva entonces al aparato de la figura 33 y se mantiene la reacción primero a la temperatura ambiente y después a reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso.

Se filtra el contenido del matraz en una placa con exclusión de la humedad, se lava con ciclohexano para cromatografía y se seca por paso de una corriente de aire seco (véase Fig. 33).

El filtrado da reacciones positivas para los iones cloruro (30) y titanio (62), mientras que el sólido solamente da reacción positiva para el ión titanio.

#### Experiencia 9

Tiempo de la reacción: 10 minutos a la temperatura de reflujo y 1 hora a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,1221 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en titanio de 34,98 % y aproximadamente 20 mls. de ácido fórmico anhidro.

Análisis del sólido: El sólido se disuelve en agua acidulada con ácido sulfúrico y se determina titanio por precipitación con hidróxido amónico (65). En muestra separada se determina carbono e hidrógeno siguiendo el método de combustión y pesada de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Titanio.* — 0,13947 grs. muestra dan 0,09124 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 39,25 % de Ti.

*Carbono hidrógeno.* — Resultados obtenidos: 9,59 — 9,79, y 9,55 % para carbono y 2,14 — 2,06 y 2,22 % para hidrógeno; corresponde con referencia a carbono 36,14 % de  $\text{HCOO}$ .

*Oxígeno.* — Resulta (véase pág. 50) 19,78 %.

*Indeterminado.* — Residuo 4,83 %.

#### Experiencia 10

Tiempo de reacción: 5 minutos a la temperatura de reflujo y 15 minutos a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 3,0083 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en titanio de 34,98 % y aproximadamente 20 mls. de ácido fórmico anhidro.

Análisis del sólido.

*Titanio.* — 0,24725 grs. de muestra dan 0,16475 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 39,98 % de Ti.

*Carbono-Hidrógeno.* — Los resultados obtenidos son los siguientes: 9,65, 9,46 y 9,75 % de carbono y 2,05, 1,96 y 1,91 % de hidrógeno; corresponde a 36,09 % de  $\text{HCOO}$ .

*Oxígeno.* — Resulta 20,30 %.

*Indeterminado.* — Residuo 3,63 %.

#### ENSAYO 6. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético anhidro.

Se emplea ácido acético glacial reactivo Probus.

La reacción se lleva a cabo en el aparato de la figura 33 poniendo en el matraz de reacción el oxodichloruro de titanio (IV) en cantidad conocida por diferencia de pesada y añadiendo por el extremo del refrigerante un volumen medido con pipeta de ácido acético glacial.

La mezcla se mantiene en agitación a la temperatura ambiente y posteriormente a la de reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso. El contenido del matraz se filtra en la placa de la figura 32 con exclusión de la humedad, se



lava con ciclohexano para cromatografía y se seca por paso de una corriente de aire seco.

El filtrado da reacciones positivas de iones cloruro (30) y titanio (62), mientras que el sólido solamente contiene ión titanio.

#### Experiencia 11

Tiempo de reacción: 30 minutos a la temperatura de reflujo y 1 hora a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 1,2133 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en titanio de 43,98 % y 20 mls. de ácido acético glacial.

*Análisis del sólido.* — La muestra se recoge sobre agua acidulada con ácido sulfúrico y se determina titanio por precipitación con hidróxido amónico (65).

*Titanio.* — 0,18722 grs. muestra dan 0,08194 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 26,26 % de Ti.

*Carbono-Hidrógeno.* — Los resultados obtenidos son los siguientes: 26,46, 26,86 y 26,75 % de carbono y 4,26, 4,14 y 4,21 % de hidrógeno; corresponde a 65,61 % de  $CH_3 \cdot COO$ .

*Oxígeno.* — Resulta 8,64 %.

*Indeterminado.* — Resulta un exceso de 0,51 %.

#### Experiencia 12

Tiempo de reacción: 1 hora a la temperatura de reflujo y 30 minutos a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,4102 grs. de oxodichloruros de titanio (IV) con un contenido en titanio de 34,98 % y 25 mls. de ácido acético glacial.

*Análisis del sólido:*

*Titanio.* — 0,23351 grs. muestra dan 0,10239 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 26,31 % de Ti.

*Carbono-Hidrógeno.* — Los resultados obtenidos son los siguientes: 25,93, 25,46 y 25,65 % para carbono y 4,15, 4,06 y 4,04 % para hidrógeno; corresponde a 63,13 % de  $CH_3 \cdot COO$ .

*Oxígeno.* — Resulta 9,01 %.

*Indeterminado.* — Residuo 1,55 %.

#### ENSAYO 7. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético en presencia de agua.

Se emplea ácido acético glacial Probus de calidad reactivo, al que se añade la cantidad de agua deseada. En el matraz de reacción de la figura 33 se pone el oxodichloruro de titanio (IV), determinando su peso por diferencia de pesada y se vierte sobre él un volumen conocido de ácido acético con el agua añadida.

Se mantiene entonces con agitación a temperatura ambiente y más tarde a la temperatura de reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso.

El contenido del matraz se saca a la placa de filtración del aparato indicado en la figura 32 y después de escurrir el exceso de reactivo, se lava con ciclohexano para cromatografía y se seca por paso de una corriente de aire seco.

El filtrado da reacciones positivas para los iones cloruro (30) y titanio (62), mientras que el sólido solamente da reacción positiva de titanio.

#### Experiencia 13

Tiempo de reacción: 45 minutos a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 1,8704 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en titanio de 34,98 %; 25 mls. de ácido acético glacial y 3,00 mls. de agua.

*Análisis del sólido:* El sólido se recoge sobre agua acidulada con ácido sulfúrico y se determina titanio por precipitación con hidróxido amónico (65). En muestra separada se determina carbono e hidrógeno por combustión y pesada de  $CO_2$  y  $H_2O$ .



**Titanio.** — 0,20406 grs. muestra dan 0,12213 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,91 % de Ti.  
**Carbono e Hidrógeno.** — Los resultados obtenidos son los siguientes: 18,51, 18,62 y 18,46 % para carbono y 3,15, 3,19 y 3,26 % para hidrógeno; corresponde a 45,55 % de  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ .

**Óxigeno.** — Resulta 17,82 %.

**Indeterminado.** — Residuo 0,72 %.

#### ENSAYO 8. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido propiónico anhidro o acuoso.

Se emplea ácido propiónico químicamente puro Probus anhidrizado según se describe en la bibliografía (35).

Se pone el oxodichloruro de titanio (IV) en el matraz de la figura 33 calculando su peso por diferencia de pesada y manteniéndolo en agitación se vierte un volumen medido del ácido propiónico anhidro. Se mantiene la reacción a temperatura ambiente y después a la temperatura de reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso.

La disolución obtenida se trata de cristalizar unas veces concentrando por destilación del disolvente y otras por enfriamiento con agua, hielo o una mezcla frigorífica de hielo-sal común, a temperatura siempre superior a la de solidificación del ácido propiónico ( $-22^\circ\text{C}$ ). Ya hemos mencionado que la cristalización es más difícil en disoluciones concentradas.

El sólido separado por enfriamiento se filtra en una placa con exclusión de la humedad (véase figura 32) y una vez escurrido se lava con ciclohexano para cromatografía y se seca por paso de una corriente de aire seco.

El filtrado de la reacción da ensayos positivos para los iones cloruro (30) y titanio (62), mientras que el sólido solamente da reacciones positivas de iones titanio.

Las operaciones a que se refieren las Experiencias 16 y 17 se realizan precipitando las disoluciones por adición de agua de la forma que se describe a continuación:

Se prepara una disolución mezclando 150 mls. de ácido propiónico anhidro y 3,30 mls. de agua.

A la disolución obtenida en la reacción, que se encuentra hirviendo a reflujo, una vez que ha cesado el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, se añade un volumen de ácido propiónico acuoso que contiene una cantidad aproximadamente doble de agua que la teóricamente calculada para la reacción de hidrólisis. De esta forma aparece un precipitado blanco que se redisuelve. Al enfriar exteriormente el matraz precipita un sólido blanco de muy fino tamaño de partícula.

Este sólido se filtra, se lava con ciclohexano y se seca por paso de aire siempre con exclusión de la humedad (figura 32).

Cuando dicha precipitación se realiza añadiendo cantidades de agua demasiado grandes se produce la precipitación de dióxido de titanio hidratado.

#### Experiencia 14

Tiempo de reacción: 6 horas en agitación. Temperatura: 5 horas a la temperatura de reflujo y 1 hora a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,2502 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,87 % y 25 mls. de ácido propiónico anhidro.

**Análisis del sólido:** El sólido se recoge sobre agua acidulada con ácido sulfúrico y se determina titanio por precipitación con hidróxido amónico (65). En muestra separada se determina carbono e hidrógeno por combustión y pesada de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Titanio.** — 0,27300 grs. de muestra dan 0,10546 grs. de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 23,17 % de Ti.

0,46575 grs. muestra dan 0,17938 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 23,11 % de Ti.



**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados encontrados son los siguientes: 33,36 y 33,32% para carbono y 5,26 y 5,18 % para hidrógeno; corresponde a 67,60 % de propionato.

**Oxígeno.** — Resulta 8,05 %.

**Indeterminado.** — Residuo 1,21 %.

#### Experiencia 15

Tiempo de reacción: 4 horas en agitación. Temperatura: tres horas y media a la temperatura de reflujo y media hora a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,4505 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,87 % y 35 mls. de ácido propiónico anhidro.

Análisis del sólido: 0,86311 grs. muestra en 250 mls.

**Titanio.** — 50 mls. disolución dan 0,06625 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 23,03 % de Ti. 50 mls. disolución dan 0,06549 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 22,76 % de Ti.

**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados obtenidos son los siguientes: 35,03, 35,18 % para carbono y 5,35 y 5,34 para hidrógeno; corresponde a 71,17 % de propionato.

**Oxígeno.** — Resulta 7,49 %.

**Indeterminado.** — Resulta un exceso de 1,56 %.

#### Experiencia 16

Tiempo de reacción: 7 horas en agitación. Temperatura: 4 horas a la temperatura de reflujo y 3 horas a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,1557 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,87 %; 25 mls. de ácido propiónico anhidro y 15 mls. de la disolución acuosa de ácido propiónico (3,30 mls. de agua en 150 mls. de ácido propiónico anhidro).

Análisis del sólido:

**Titanio.** — 0,21595 grs. muestra dan 0,11924 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 33,12 % de Ti. 0,23275 grs. muestra dan 0,12812 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 33,02 % de Ti.

**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados encontrados son los siguientes: 23,96, 24,07, 23,69 y 23,78 % para carbono y 3,93, 4,08, 4,07 y 4,02 % para hidrógeno, lo cual corresponde a 48,42 % de propionato.

**Oxígeno.** — Resulta 16,77 %.

**Indeterminado.** — Residuo 1,74 %.

#### Experiencia 17

Tiempo de reacción: 5 horas en agitación. Temperatura: 4 horas y media a temperatura ambiente y media hora a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,1770 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,87 %; 22 mls. de ácido propiónico anhidro y 15 mls. de ácido propiónico acuoso (3,30 mls. de  $H_2O$  y 150 mls. de ácido propiónico anhidro).

Análisis del sólido:

**Titanio.** — 0,20740 grs. muestra dan 0,11425 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 33,05 % de Ti. 0,37088 grs. muestra dan 0,20410 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 33,01 % de Ti.

**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados obtenidos son los siguientes: 24,11, 24,31, 24,13 y 24,00 % para carbono y 4,47, 4,62, 4,51 y 4,42 % para hidrógeno; corresponde a 48,91 % de propionato.

**Oxígeno.** — Resulta 16,69 %.

**Indeterminado.** — Residuo 1,37 %.



**ENSAYO 9. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido n-butírico anhidro o acuoso**

Se emplea ácido n-butírico químicamente puro Probus, que se anhidrizo siguiendo el método descrito en la bibliografía (35).

Se pone en el matraz de la figura 33 una cantidad de oxodicloruro de titanio (IV) conocida por diferencia de pesada y se vierte un volumen medido de ácido n-butírico anhidro.

Se mantiene la reacción con agitación a la temperatura ambiente y después a la temperatura de reflujo hasta que cesa el desprendimiento gaseoso de cloruro de hidrógeno.

La disolución resultante se enfría en el matraz de reacción con agua y con hielo. No se puede descender más la temperatura porque el ácido n-butírico solidifica a  $-4,7^{\circ}\text{C}$ . Con este tratamiento no se observa formación de sólido alguno. Tampoco se consigue la precipitación de sólido por concentración ni por adición de disolventes tales como benceno, ciclohexano éter de petróleo, tetracloruro de carbono y cloroformo.

La "siembra" de la disolución con cristales de la preparación con ácido propiónico anhidro y posterior enfriamiento prolongado tampoco conduce a separación de sólido.

La adición de agua a la disolución cualquiera que sea su concentración y la cantidad de agua añadida produce la separación de un sólido blanco que es estable al aire.

El sólido se filtra en una placa, se lava con agua y se seca por paso de una corriente de aire, sin que sea necesario en este caso tomar precauciones especiales para la exclusión de la humedad.

El filtrado da reacciones positivas para los iones cloruro (30) y titanio (62), mientras que el sólido da solamente reacción positiva para el ión titanio.

*Experiencia 18*

Tiempo de reacción: 3 horas en agitación. Temperatura: 1 hora a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,1967 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,89 %; 14,0 mls. de ácido n-butírico y 10 mls. de agua.

Análisis del sólido: Se realiza disolviendo la muestra en ácido sulfúrico diluido y determinando titanio por precipitación con hidróxido amónico (65). En muestra separada se determina carbono e hidrógeno por combustión y pesada de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Titanio.* — 0,31815 grs. de muestra dan 0,15435 grs. de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 29,11 % de Ti.

0,30875 grs. muestra dan 0,15000 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 29,13 % de Ti.

*Carbono-Hidrógeno.* — Los resultados obtenidos son los siguientes: 30,34, 30,46, 30,39, 30,28 y 30,52 % para carbono y 5,23, 5,13, 5,25 y 5,38 % para hidrógeno; corresponde a 55,68 % de butirato.

*Oxígeno.* — Resulta 14,34 %.

*Indeterminado.* — Residuo 0,85 %.

*Experiencia 19*

Tiempo de reacción: 5 horas en agitación. Temperatura: De reflujo.

Reactivos empleados: 2,2289 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,89 %; 22 mls. de ácido n-butírico anhidro y 10 mls. de agua.

Análisis del sólido:

*Titanio.* — 0,27955 grs. muestra dan 0,13549 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 29,08 % de Ti.

0,23505 grs. muestra dan 0,11404 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 29,11 % de Ti.

*Carbono-Hidrógeno.* — Los resultados obtenidos son los siguientes: 30,24, 30,27 y 30,28 % de carbono y 5,11, 5,31 y 5,30 % de hidrógeno, lo cual corresponde a 54,90 % de butirato.

*Oxígeno.* — Resulta 14,37 %.

*Indeterminado.* — Residuo 1,64 %.



**ENSAYO 10. Espectros infrarrojos de los productos de reacción de oxodichloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos anhidros o acuosos.**

Los espectros se toman en Nujol empleando el mismo aparato y operando de la misma forma que la descrita anteriormente (véase pág. 53).

**ENSAYO 11. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con anhídrido acético**

Se emplea anhídrido acético pro análisis de Unión Chimique Belge, S. A.

La reacción se realiza en el aparato indicado en la figura 33 poniendo en el matraz de reacción una cantidad de oxodichloruro de titanio (IV) conocida por diferencia de pesada y añadiendo después por el extremo del refrigerante donde va alojado el tubo de cloruro de calcio, un volumen conocido de anhídrido acético.

Se mantiene la reacción con agitación a la temperatura de reflujo hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno gaseoso y a continuación se enfría exteriormente el matraz con agua hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se filtra en la placa dispuesta según se indica en la figura 32 y se seca por paso de una corriente de aire seco.

El espectro infrarrojo de esta sustancia se realiza en Nujol siguiendo el método ya descrito (véase pág. 53).

*Experiencia 20*

Tiempo de reacción: 1 hora a la temperatura de reflujo y 1 hora a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 1,6944 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en titanio de 34,98 % y 50 mls. de anhídrido acético.

Análisis del sólido: La muestra se recoge sobre agua acidulada con ácido sulfúrico y se determina titanio precipitando la disolución con hidróxido amónico (65). En muestra separada se determina carbono e hidrógeno por combustión y pesada de  $CO_2$  y  $H_2O$ .

**Titanio.** — 0,27113 grs. muestra dan 0,12002 grs. de  $TiO_2$ ; corresponde a 26,56 % de Ti.

**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados obtenidos son los siguientes: 26,21, 26,10 y 25,87 % para carbono y 4,08, 4,24 y 4,10 % para hidrógeno; corresponde a 64,07 % de acetato.

**Oxígeno.** — Resulta 9,04 %.

**Indeterminado.** — Residuo 0.33 %.

**ENSAYO 12. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido acético anhidrido en presencia de anhídrido acético.**

Se emplea la mezcla azeotrópica que se prepara por destilación de una mezcla en volumen de 6 partes de ácido acético y 1 parte de anhídrido acético.

La reacción se lleva a cabo en el aparato de la figura 33 poniendo en el matraz la cantidad pesada de oxodichloruro de titanio (IV) y añadiendo por el extremo del refrigerante un volumen conocido de la mezcla mencionada. En el momento de la adición, el sólido se mantiene en agitación para evitar su apelmazamiento.

Se mantiene la reacción a la temperatura de reflujo hasta que termina de disolverse todo el sólido y después se enfría exteriormente con agua, hasta la temperatura ambiente.

El contenido del matraz se filtra en la placa instalada según se indica en la figura 32 y una vez escurrido el líquido, se lava con ciclohexano anhidro y se seca por paso de una corriente de aire seco.

El filtrado da positivos los ensayos de los iones cloruro (30) y titanio (62) al igual que el sólido, como consecuencia de la solubilidad del producto de reacción en el exceso de reactivo.



**Experiencia 21**

Tiempo de reacción: 1 hora a la temperatura de reflujo de la mezcla líquida.

Reactivos empleados: 1,0771 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) preparado en la Experiencia 3 y 30 mls. de la mezcla de ácido acético y anhídrido acético.

Análisis del sólido: 0,76000 grs. de muestra sólida se recogen sobre agua y se acidula ligeramente con unas gotas de ácido sulfúrico, recogiendo la disolución en matraz aforado de 250 mls.

*Titanio.* — 100 mls. disolución dan 0,10128 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 19,99 % de Ti.

*Cloruro.* — 25 mls. disolución — 10 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1008, N — 3,60 mls. KSCN 0,1054 N; corresponde a 29,32 % de Cl.

*Carbono - Hidrógeno.* — 0,0753 grs. muestra dan 0,0560 grs. de  $\text{CO}_2$  y 0,0230 grs. de  $\text{H}_2\text{O}$ ; corresponde a 49,85 % de acetato.

*Indeterminado.* — Residuo 0,87 %.

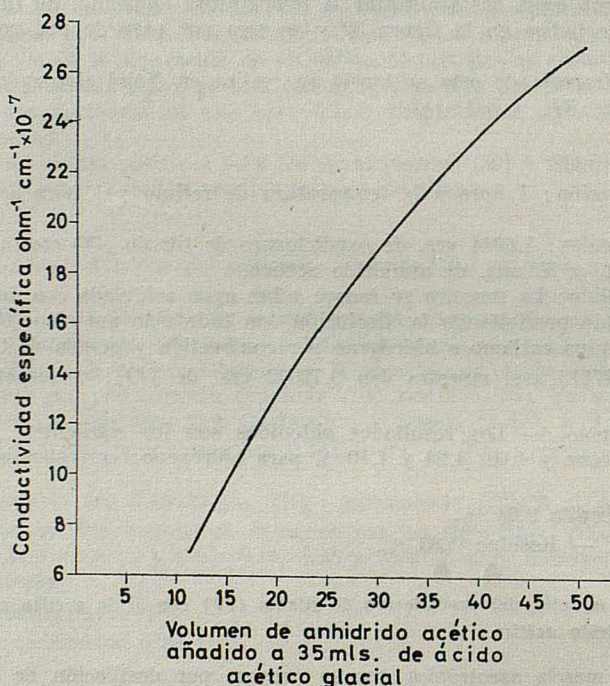


Fig. 30. — Conductividad específica de mezclas de ácido acético y anhídrido acético

**Experiencia 22**

Tiempo de reacción: 40 minutos a la temperatura de reflujo de la mezcla líquida.

Reactivos empleados: 2,6790 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) procedentes de la Experiencia 3 y 25 mls. de la mezcla de ácido acético y anhídrido acético.

Análisis del sólido.

*Titanio.* — 0,51140 grs. de muestra dan 0,16762 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 19,66 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrado de la precipitación anterior — 50 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1006 N — 8,10 mls. KSCN 0,1051 N; corresponde a 28,97 % de Cl.



**Titanio.** — 0,31572 grs. muestra dan 0,10395 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 19,76 % de Ti.

**Cloruro.** — Filtrado de la precipitación anterior — 50 mls.  $AgNO_3$  0,1006 N — 23,25 mls. KSCN 0,1051 N; corresponde a 29,05 % de Cl.

**Carbono-Hidrógeno.** — Los resultados obtenidos son los siguientes: 20,14 y 20,44 % para carbono y 2,98 y 2,91 % para hidrógeno; corresponde a 49,88 % de acetato.

**Indeterminado.** — Residuo 1,40 %.

*Estudio de la conductividad específica de la mezcla de ácido acético y anhídrido acético*

Este estudio tiene como objetivo comprobar el aumento de la disociación del ácido acético por adición del anhídrido. Los valores encontrados se reflejan en la siguiente tabla.

TABLA XXIII

Volumen añadido mls.	Cond. espec. $ohm^{-1} cm^{-1} \times 10^{-7}$	Vol. añadido mls.	Cond. espec. $ohm^{-1} cm^{-1} \times 10^{-7}$
11,30	7,01	27,00	17,63
11,55	7,14	28,05	18,11
11,90	7,48	28,90	18,71
13,00	8,37	30,10	19,25
13,50	8,96	31,00	19,70
14,00	9,05	32,00	20,18
15,00	9,71	33,00	20,61
16,00	10,47	34,00	21,09
17,00	11,26	35,00	21,61
18,00	11,96	36,00	21,96
19,00	12,76	38,00	22,86
20,00	13,40	40,00	23,75
21,05	13,96	42,00	24,27
22,00	14,56	44,10	25,09
23,05	15,23	46,00	25,76
24,00	15,76	48,00	26,48
25,00	16,54	50,10	27,01
26,00	17,05		

Se emplea un conductímetro E 382, Metrohm A. G. Herisau.

La Experiencia se realizó poniendo 35,0 mls. de ácido acético glacial en la célula conductimétrica y representando gráficamente los volúmenes de anhídrido acético añadidos frente a las conductividades observadas. Los valores de conductividad hasta la adición de 11,30 mls. de anhídrido acético son inobservables con el aparato de medida utilizado. Las medidas se realizan con exclusión de la humedad, colocando en las salidas al aire un tubo conteniendo cloruro de calcio como agente deshidratante.

*Espectro infrarrojo del diclorodiacetato de titanio (IV)*

Se toma el espectro en Nujol, operando como se ha descrito ya anteriormente (véase pág. 50).

**ENSAYO 13. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con ácido sulfúrico anhidro**

La reacción se realiza en el aparato de la figura 33, utilizado con generalidad en estas preparaciones, manteniendo el oxodicloruro de titanio (IV) en agitación y añadiendo el ácido por el extremo del refrigerante. En este caso es absolutamente imprescindible uti-



lizar el aparato con los esmerilados perfectamente limpios de grasa, pues de lo contrario el contacto con el ácido carboniza la materia orgánica, ensuciando el contenido del matraz.

El ácido sulfúrico anhidro se prepara a partir del ácido fumante Probus del 20 % de  $\text{SO}_3$  libre, por adición de la cantidad teóricamente calculada de agua (manteniendo el ácido en baño de hielo-sal común) y posterior ajuste por valoración frente a hidróxido sódico, procurando dejar un ligero exceso de  $\text{SO}_3$ .

El gas desprendido en la reacción está constituido por cloruro de hidrógeno, según se determina cualitativamente (30).

La disolución resultante de este tratamiento se concentra por destilación, calentando el matraz directamente a la llama del mechero. Al ir concentrando la disolución se produce la separación de un sólido blanco, que se lava con benceno anhidro y se seca por paso de una corriente de aire seco (fig. 32).

#### Experiencia 23

Tiempo de reacción: 20 minutos. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,1614 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,91 % y 25 mls. de ácido sulfúrico anhidro.

Análisis del sólido: El sólido se recoge sobre agua y en la disolución se determina cloruro (64) y sulfato (67).

0,93271 grs. muestra se llevan a 250 mls.

*Titanio.* — Dos muestras de 50 mls. dan 0,04212 y 0,04190 grs. respectivamente de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 13,51 % Ti.

*Sulfato.* — Dos muestras de 25 mls. disolución dan 0,18201 y 0,18267 grs.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ ; corresponde a 80,35 % de  $\text{SO}_4$ .

#### ENSAYO 14. La reacción del oxodicloruro de titanio (IV) con sulfuro de hidrógeno anhidro.

El aparato empleado es el de la figura 35.

El cloroformo empleado ha sido previamente desecado por destilación fraccionada en presencia de cloruro de calcio anhidro (44).

El sulfuro de hidrógeno producido por adición de ácido sulfúrico diluido sobre pirita de hierro se seca por paso a través de dos unidades que contienen cloruro de calcio y pentóxido de fósforo respectivamente. No se emplea ácido clorhídrico para el ataque de la pirita, para evitar el posible desprendimiento del mismo que produciría la reacción que estudiamos a continuación, enmascarando el resultado.

El residuo obtenido se filtra, se lava en la placa (fig. 32) con cloroformo anhidro y se seca por paso de aire seco.

El sólido da reacciones positivas de iones cloruro (30) y titanio (62).

#### Experiencia 24

Tiempo de reacción: 10 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 3,6937 grs. de oxodicloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,91 % puestos en suspensión en 30 mls. de cloroformo anhidro.

Análisis del sólido: La muestra sólida se recoge sobre agua, ligeramente acidulada y se precipita con hidróxido amónico (65). En el filtrado se determina cloruro (64).

*Titanio.* — 0,10317 grs. muestra dan 0,06101 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,48 % de Ti.

0,12528 grs. muestra dan 0,07412 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,49 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrado de la primera precipitación — 20 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 5,20 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 51,36 % de Cl.

Filtrado de la segunda precipitación — 20 mls. de  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 1,95 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 51,55 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 12,10 %.

*Indeterminado.* — Residuo 0,06 %.



**ENSAYO 15. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con cloruro de hidrógeno anhidro.**

El oxodichloruro de titanio (IV) recientemente preparado, se pone en suspensión etérea con una cantidad unas cinco veces mayor de éter etílico anhidro, en un matraz con doble entrada como se indica en la figura 35. Por una de ellas pasa un tubo que hace burbujear el cloruro de hidrógeno en la suspensión y a la otra se acopla un refrigerante para evitar la evaporación del disolvente por el calentamiento que experimenta como consecuencia de la reacción exotérmica.

El cloruro de hidrógeno gaseoso se prepara dejando gotear ácido clorhídrico concentrado sobre ácido sulfúrico concentrado (36) y posteriormente se hace burbujear por ácido sulfúrico para eliminar las últimas trazas de humedad.

Mediante agitación magnética se consigue mantener en suspensión el oxodichloruro de titanio (IV) en el éter etílico anhidro.

La reacción se da por terminada cuando todo el sólido se ha disuelto y la disolución obtenida se somete entonces a destilación, que se mantiene hasta consistencia oleosa (Experiencia 25) o hasta la separación de sólido (Experiencia 26).

El sólido finalmente obtenido es hidrolizable al aire y soluble en agua y tiene una relación titanio/cloruro mayor que 1/2.

*Experiencia 25*

Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura ambiente. Se destila hasta que el residuo es un sólido de aspecto gomoso.

Reactivos empleados: 4.6118 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,89 % y 25 mls. de éter etílico anhidro.

Análisis del sólido: La muestra se disuelve en agua y se acidula con ácido sulfúrico. Se determina titanio por precipitación (65). En el filtrado se determina cloruro (64).

*Titanio.* — 1,12410 grs. de muestra dan 0,49824 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 26,59 % de Ti.

*Cloruro.* — El filtrado de la precipitación anterior se recoge y se enrasa en matraz aforado de 250 mls.

25 mls. disolución — 25 mls.  $AgNO_3$  0,1006 N — 12,50 mls.  $KSCN$  0,1051 N; corresponde a 37,88 % de Cl.

*Experiencia 26*

Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura ambiente. Se destila hasta que el sólido aparece suelto.

Reactivos empleados: 2,7433 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,91 % y 20 mls. de éter etílico anhidro.

Análisis del sólido: En este caso se recoge la muestra en agua y se enrasa en matraz aforado. 1,23004 grs. de sólido se enrasan en matraz aforado de 250 mls.

*Titanio.* — 50 mls. de disolución producen 0,14110 grs. de  $TiO_2$ ; corresponde a 34,41 % de Ti.

50 mls. disolución producen 0,14095 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 34,37 % de Ti.

*Cloruro.* — Al filtrado de la primera precipitación se añaden 50 mls.  $AgNO_3$  0,1009 N. 28,00 mls.  $KSCN$  0,1007 N; corresponde a 32,08 % de Cl.

Filtrado de la segunda precipitación — 50 mls.  $AgNO_3$  0,1009 N — 28,05 mls.  $KSCN$  0,1007 N; corresponde a 32,01 % de Cl.

En ambas Experiencias queda un residuo de materia orgánica que no se determina, puesto que sólo nos interesa conocer la relación Cl/Ti.



**ENSAYO 16. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con ácido nítrico anhidro.**

El ácido nítrico anhidro se prepara por destilación a presión reducida de una mezcla de dos partes en volumen de ácido sulfúrico fumante y una parte de ácido nítrico fumante (37). La mezcla de ambos ácidos se hace en un baño de hielo-sal común.

Se pone en un matraz una cantidad de oxodichloruro de titanio (IV) que se conoce por diferencia de pesada y este matraz se emplea como colector, mantenido en un baño de hielo-sal común, en el aparato de destilación, recogiendo un volumen adecuado del ácido nítrico anhidro que en las condiciones de trabajo destila entre 45 y 46 °C.

El matraz se lleva entonces al aparato de la fig. 33 y se mantiene durante unas horas a temperatura ambiente y posteriormente a 70°C en baño de agua. El contenido de matraz se filtra entonces en una placa con exclusión de la humedad (fig. 32) se lava con ciclohexano anhidro y se seca el sólido por paso de una corriente de aire seco.

La presencia de cloro en los gases de reacción se comprueba con fluoresceína (30). El sólido que resulta presenta un color blanco y huele ligeramente a dióxido de nitrógeno. El sólido da reacciones positivas de iones titanio (62) y débiles reacciones de nitrato (68). No contiene ión cloruro.

*Experiencia 27*

Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura: 70 °C.

Reactivos empleados: 2,8367 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,91 % y 15 mls. de ácido nítrico anhidro.

Análisis del sólido: El sólido se disuelve en suficiente cantidad de agua y se determina titanio por precipitación (65). Las determinaciones cuantitativas de nitrito y nitrato no se mencionan puesto que su contenido no llega al 2 %.

*Titanio.* — 0,20662 grs. muestra dan 0,07750 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 22,50 % de Ti.

*Experiencia 28*

Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura 70 °C.

Reactivos empleados: 1,8268 grs. de oxodichloruro de titanio con un contenido en cloruro de 51,91 % y 15 mls. de ácido nítrico anhidro.

Análisis del sólido:

*Titanio.* — 0,20108 grs. muestra dan 0,07284 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 21,73 % de Ti.

El espectro infrarrojo de la sustancia se realiza siguiendo la técnica descrita en la pág. 113.

**ENSAYO 17. La reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con amoníaco anhidro.**

El amoníaco se produce por calentamiento de una mezcla a partes iguales en peso de cloruro amónico y óxido de calcio, ligeramente humedecida con agua. El amoníaco desprendido de esta forma se hace atravesar por un tubo de metro y medio de longitud aproximadamente, conteniendo lentejas de potasa cáustica, para su secado.

Se utiliza el aparato indicado en la fig. 35 en cuyo matraz se pone una cantidad pesada de oxodichloruro de titanio (IV) que se mantiene en suspensión en cloroformo anhidro, mediante agitación magnética.

La reacción se conduce a temperatura ambiente. El residuo final de la reacción se deja decantar, se filtra en placa con exclusión de la humedad (fig. 32), se lava varias veces con cloroformo anhidro y se seca por paso de aire seco.

El sólido da reacciones positivas de iones cloruro (30), titanio (62 y amoníaco (69) y huele fuertemente a amoníaco. Es extraordinariamente higroscópico.



*Experiencia 29*

Tiempo de reacción: 3 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 5.0860 grs. de oxodichloruro de titanio (IV) con un contenido en cloruro de 51,91 % y 60 mls. de cloroformo anhidro.

Análisis del sólido: La muestra se recoge sobre agua. En la disolución se determina cloruro (64), titanio (65) y amoníaco (70).

*Titanio.* — 0,17342 grs. muestra dan 0,07081 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 24,50 % de Ti.

0,20572 grs. muestra dan 0,08160 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 23,80 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrado de la primera precipitación — 25 mls.  $AgNO_3$  0,1009 N — 8,48 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 34,11 % de Cl.

Filtrado de la segunda precipitación — 25 mls.  $AgNO_3$  0,1009 N — 5,45 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 34,01 % de Cl.

*Amoníaco.* — 0,31933 grs. muestra — 28,35 mls.  $ClH$  0,0960 N; corresponde a 30,81 % de  $NH_3$ .

0,22193 grs. muestra — 19,55 mls.  $ClH$  0,0960 N; corresponde a 30,71 % de  $NH_3$ .

0,39458 grs. muestra se destilan con  $NaOH$  sobre 100 mls.  $ClH$  0,0960 N — 21,80 mls.  $NaOH$  0,1010 N; corresponde a 31,86 %  $NH_3$ .

*Oxígeno.* — Resulta 8,45 %.

*Indeterminado.* — Residuo 1,48 %.

**ENSAYO 18. Estudio de las propiedades de los compuestos preparados a partir del oxodichloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos.**

*Solubilidad.* — Los disolventes empleados en los ensayos se secan siguiendo los mismos procedimientos ya descritos en la pág. 112. Los ensayos se realizan en tubo de ensayo agitando el sólido con el disolvente a la temperatura ordinaria o en caliente, filtrando y determinando la presencia de iones titanio en la disolución (62).

*Estabilidad térmica.* — Estos ensayos se realizan empleando el mismo aparato y siguiendo la misma técnica que la descrita en la pág. 110. Las muestras tomadas son respectivamente las siguientes:

En atmósfera de  $N_2$  seco:

Trioxodiformiato de titanio ... ..	273,10 mgrs. fig. 14
Oxodiacetato de titanio ... ..	259,19 mgrs. fig. 15
Trioxodiacetato de titanio ... ..	143,32 mgrs. fig. 16
Oxodipropionato de titanio ... ..	277,63 mgrs. fig. 17
Trioxodipropionato de titanio ... ..	275,30 mgrs. fig. 19
Trioxodibutirato de titanio ... ..	268,25 mgrs. fig. 21
Diclorodiacetato de titanio ... ..	270,92 mgrs. fig. 23

En atmósfera de  $CO_2$  seco:

Oxodipropionato ed titanio ... ..	250,96 mgrs. fig. 18
Trioxodipropionato de titanio ... ..	283,49 mgrs. fig. 20
Trioxodibutirato de titanio ... ..	295,31 mgrs. fig. 22
Diclorodiacetato de titanio ... ..	269,77 mgrs. fig. 24

**ENSAYO 19. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de cromo (VI).**

La reacción se realiza en el aparato de la fig. 33, poniendo en el matraz de reacción una cantidad de óxido de cromo (VI) que se conoce por diferencia de peso y añadiendo



por el extremo del refrigerante un volumen conocido de cloruro de titanio (IV). El óxido de cromo (VI) ha sido desecado previamente en estufa a 130 °C durante 12 horas.

Se mantiene el sólido en agitación y simultáneamente se hierve a la temperatura de reflujo hasta que el líquido que refluye del refrigerante aparece incoloro. Se produce desprendimiento de cloro (30). El residuo del matraz se vierte entonces en una placa (fig. 32) se lava con ciclohexano anhidro y se seca finalmente por paso de una corriente de aire seco.

Se ensaya a disolver el sólido en los disolventes del oxodichloruro de titanio (IV) (véase pág. 9) y en todos los casos se encuentra que los disolventes que disuelven algo del oxodichloruro, disuelven también el compuesto de cromo, no siendo posible la resolución de la mezcla por extracción en Soxhlet.

Haciendo uso de la reacción del oxodichloruro de titanio (IV) con cloruro de hidrógeno gaseoso seco, se intenta separar la mezcla por este procedimiento, para lo cual se pone el sólido resultante de la reacción en un matraz según indica la fig. 35 y se pasa corriente de cloruro de hidrógeno, sin conseguir aún después de prolongado tratamiento la desaparición del ión titanio en el sólido, aunque sí se consigue un enriquecimiento.

### Experiencia 30

Tiempo de reacción: 18 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 5,2565 grs. de óxido de cromo (VI) y 50 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: La muestra sólida se recoge sobre agua acidulada con ácido sulfúrico, se precipita con nitrato de plata y se oxida Cr (III) a cromato con persulfato potásico (71), para determinarlo como tal, frente a disolución valorada de Fe (II) (72).

En muestra separada se precipita con amoníaco (65) y se calcina la mezcla de óxidos de titanio (IV) y cromo (III), de donde se deduce el contenido en titanio. En el filtrado de esta precipitación o en muestra separada se determinan cloruros por volumetría (64) o gravimetría (31).

*Cromo.* — 0,23520 grs. muestra se oxidan — 50 mls. Fe (II) 0,0918 N — 20,45 mls.  $\text{KMnO}_4$  0,1088 N; corresponde a 17,40 % de Cr.

*Titanio.* — 0,1686 grs. muestra dan 0,09852 grs. precipitado de óxidos — corresponden 0,04284 grs.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 0,05568 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 19,80 % de Ti.

*Cloruro.* — 0,13471 grs. muestra dan 0,28551 grs.  $\text{ClAg}$ ; corresponde a 52,20 % de Cl.

*Oxígeno.* — Resulta 10,60 %. (Por diferencia a 100).

### Experiencia 31

Tiempo de reacción: 21 horas a la temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 2,0064 grs. del sólido preparado en la Experiencia 30; 80 mls. de éter etílico; se satura pasando corriente de cloruro de hidrógeno seco.

Análisis del sólido: 0,97235 grs. de muestra se llevan a 250 mls. en matraz aforado.

*Cromo.* — 25 mls. disolución oxidados — 50 mls. Fe (II) 0,0918 N — 29,23 mls.  $\text{KMnO}_4$  0,1088 N; corresponde a 25,12 % de Cr.

*Titanio.* — 100 mls. disolución dan 0,20596 grs. óxidos; corresponde 0,14264 grs.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 0,06332 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 9,76 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrado de la precipitación anterior — 100 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1006 N — 32,35 mls.  $\text{KSCN}$  0,1051 N; corresponde a 60,81 % de Cl.

*Oxígeno.* — Por diferencia a 100 resulta 4,31 %.



**ENSAYO 20. La reacción del cloruro de titanio (IV) con dioxodicloruro de cromo (VI).**

El dioxodicloruro de cromo (VI) se prepara (73) goteando ácido sulfúrico sobre una mezcla de dicromato potásico y cloruro sódico bien secos y se purifica posteriormente por destilación.

La reacción se realiza en el aparato de la fig. 33 poniendo en el matraz un volumen conocido del reactivo y manteniéndolo en agitación se añade por el extremo del refrigerante un volumen conocido de cloruro de titanio (IV).

La reacción se mantiene en agitación y a reflujo hasta que desaparece el color rojo del líquido que refluye del refrigerante, con lo cual resulta un líquido de color rojo más intenso que en las reacciones del Ensayo 19.

El sólido se filtra en placa con exclusión de la humedad (fig. 32), se lava con ciclohexano anhidro y se seca por paso de una corriente de aire seco.

*Experiencia 32*

Tiempo de reacción: 8 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 3 mls. de dioxodicloruro de cromo (VI) y 30 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido: 0,61612 grs. de sólido se recogen sobre agua acidulada y se llevan a 500 mls. en matraz aforado.

Las determinaciones analíticas se realizan como en las Experiencias del Ensayo 19.

*Cromo.* — 100 mls. disolución oxidados — 25 mls. Fe (II) 0,0918 N — 5,17 mls. de  $KMnO_4$  0,1088 N; corresponde a 24,37 % de Cr.

*Titanio.* — 100 mls. disolución dan 0,05374 grs. óxidos; corresponden 0,04384 grs.  $Cr_2O_3$  y 0,00990 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 4,82 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrado de la precipitación anterior — 50 mls.  $AgNO_3$  0,1006 N — 26,75 mls.  $KSCN$  0,1051 N; corresponde a 63,82 % de Cl.

*Óxígeno.* — Por diferencia a 100 resulta 6,99 %.

**ENSAYO 21. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de molibdeno (IV).**

El óxido de molibdeno (VI) empleado en esta reacción es un producto purísimo Schuchardt, que se ha desecado previamente en estufa a una temperatura de 110-120° C durante 10 horas. En otra preparación y con el objeto de ver diferencias de comportamiento, se empleó óxido de molibdeno (VI) preparado por acidulación con ácido nítrico de una disolución en hidróxido sódico del óxido antes mencionado y posterior desecación (39).

La reacción es lenta y no se consigue nunca la conversión completa, salvo en el caso en que se emplea el óxido precipitado.

Se emplea el aparato indicado en la fig. 33 poniendo en el matraz una cantidad pesada de óxido de molibdeno (VI) y añadiendo por el extremo del refrigerante un volumen conocido de cloruro de titanio (IV). La reacción se mantiene varias horas a la temperatura de reflujo.

Una vez que se da por terminada la reacción, se secan los cristales en el mismo refrigerante por paso a su través de una corriente de aire seco y se conservan para su análisis posterior en desecador. El residuo sólido del matraz se filtra en placa, se lava sucesivamente con ciclohexano y se seca posteriormente por paso de aire seco.

El filtrado se puede concentrar para su cristalización o todavía resulta más cómodo realizar la misma por precipitación añadiendo ciclohexano, benceno o éter de petróleo sobre la disolución saturada. El sólido da las reacciones características de los iones cloruro y molibdeno (VI).

Los cristales se pueden purificar por disolución en ciclohexano en caliente y posterior recristalización.

El residuo sólido del matraz de reacción es soluble en agua solamente cuando se acidula fuertemente con ácido sulfúrico concentrado y se hierve. Esta insolubilización del oxodicloruro de titanio (IV) es característica de su descomposición térmica.



*Experiencia 33*

Tiempo de reacción: 62 horas. Temperatura: 24 horas a la temperatura de reflujo y el resto a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 1,2524 grs. de óxido de molibdeno (VI) y 20 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido cristalino del refrigerante: Los cristales se recogen sobre agua y en la disolución se determina cloruro por gravimetría (31) o volumetría (64) y molibdeno por precipitación como oxinato (40).

0,90790 grs. de sólido se disuelven y enrasan en matraz aforado de 100 mls.

*Cloruro.* — 20 mls. disolución dan 0,26134 grs.  $\text{ClAg}$ ; corresponde a 35,55 % de Cl.

20 mls. disolución — 40 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1013 N — 23,00 mls.  $\text{KSCN}$  0,0969 N; corresponde a 35,59 % de Cl.

*Molibdeno.* — 20 mls. disolución dan 0,37421 grs. oxinato; corresponde a 47,40 % de Mo.

*Oxígeno.* — Por diferencia a 100 resulta 17,03 %.

Análisis del residuo sólido del matraz. — Una muestra se recoge sobre agua, se acidula fuertemente con ácido sulfúrico, se hierve y se filtra. En el filtrado se determina titanio (65) y cloruro (64).

Otra muestra se recoge sobre agua, se añade hidróxido sódico, se hierve y se filtra. En la disolución se determina molibdeno.

0,25232 grs. de sólido se disuelven en ácido y se enrasa en matraz aforado de 100 mls.

*Titanio.* — 50 mls. disolución dan 0,07528 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 35,80 % de Ti.

*Cloruro.* — 20 mls. disolución — 25 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1006 N — 11,38 mls.  $\text{KSCN}$  0,1051 N; corresponde a 37,05 % de Cl.

*Molibdeno.* — 0,16214 grs. muestra se disuelven en álcali; el filtrado produce 0,03451 grs. de oxinato; corresponde a 7,35 % de Mo.

*Experiencia 34*

Tiempo de reacción: 8 horas. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,1315 grs. de óxido de molibdeno (VI) y 20 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del sólido cristalino del refrigerante:

1,21131 grs. muestra se enrasan a 250 mls. en matraz aforado.

*Cloruro.* — Dos muestras de 25 mls. disolución — 15 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1013 N — 3,37 y 3,23 mls. respectivamente  $\text{KSCN}$  0,0969 N; corresponde a 35,14 % de Cl.

*Molibdeno.* — Las muestras de 50 mls. disolución dan respectivamente 0,50906 y 0,50864 grs. de oxinato; corresponde a 48,31 % de Mo.

*Oxígeno.* — Calculado por diferencia a 100 resulta 16,55 %.

*Experiencia 35*

Tiempo de reacción: 28 horas. Temperatura: 8 horas a la temperatura de reflujo y 20 horas a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 5,1100 grs. de óxido de molibdeno (VI) obtenido por precipitación y 25 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis de los cristales del refrigerante. — 0,50091 grs. muestra se enrasan a 250 mls. en matraz aforado.

*Cloruro.* — Dos muestras de 25 mls. disolución — 15 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 10,37 y 10,25 mls. respectivamente de  $\text{KSCN}$  0,1007 N; corresponde a 33,58 % de Cl.



*Molibdeno.* — Dos muestras de 25 mls. disolución dan 0,10668 y 0,10622 grs. respectivamente de oxinato; corresponde a 48,88 % de Mo.

*Oxígeno.* — Por diferencia a 100 resulta 17,54 %.

## ENSAYO 22. La reacción del cloruro de titanio (IV) con óxido de wolframio (VI).

Se emplea óxido de wolframio de Fluka A. G. de 99,9 % de pureza.

La reacción se realiza en el aparato de la fig. 33, poniendo en el matraz una cantidad pesada del óxido y añadiendo por el extremo del refrigerante un volumen conocido de cloruro de titanio (IV). La reacción se mantiene a la temperatura de reflujo prolongadamente y al final de este tratamiento se saca el contenido del matraz a una placa de filtración con exclusión de la humedad (fig. 32), se lava con ciclohexano y se seca por paso de aire seco.

No se observa modificación alguna y el producto final corresponde a la composición del óxido inicial.

### Experiencia 36

Tiempo de reacción: 39 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 2,5143 grs. de óxido de wolframio (VI) y 25 mls. de cloruro de titanio (IV).

*Análisis del sólido.* — El sólido es totalmente soluble en hidróxido sódico en caliente. En la disolución se determina wolframio por precipitación en forma de óxido (74).

*Wolframio.* — 0,15476 grs. muestra dan 0,15028 grs. de  $WO_3$ ; corresponde a 97,11 % de  $WO_3$ .

## ENSAYO 23. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido sulfúrico anhidro.

El ácido sulfúrico anhidro se prepara a partir de ácido sulfúrico fumante químicamente puro Probus del 20 % de  $SO_3$  libre, por adición de la cantidad teóricamente calculada de agua y posterior ajuste por valoración de una muestra frente a hidróxido sódico, procurando dejar un ligero exceso de  $SO_3$ .

El aparato utilizado es el indicado en la fig. 34 en cuyo matraz se pone la mezcla de cloruro de titanio (IV) y tetracloruro de carbono, en cantidades determinadas por medida del volumen. La salida de gases se efectúa por la segunda salida del matraz a través de un refrigerante terminado en un tubo de cloruro de calcio anhidro.

Los gases desprendidos están constituidos por cloruro de hidrógeno (30) y anhídrido sulfúrico (75).

La reacción se conduce en todos los casos haciendo una pequeña adición de ácido y calentando después a reflujo hasta la total eliminación de gases, para añadir después otra nueva cantidad y repetir sucesivamente la operación hasta haber añadido todo el ácido, que siempre se calcula en defecto sobre el cloruro de titanio (IV) utilizado.

El sólido se deja decantar y posteriormente se filtra (fig. 32) se lava con tetracloruro de carbono o cloroformo y se seca por paso de aire seco. La superficie del sólido en la placa adquiere inevitablemente un color blanco como consecuencia de la hidrólisis, a pesar de secar cuidadosamente el aire, lo cual pone de manifiesto la avidez de esta sustancia por el agua.

Cuando el lavado se efectúa con tolueno o xilol la sustancia adquiere un color marrón, que ya no se puede eliminar por lavado con otro disolvente ni secado.

Una vez seco se conserva en desecador para realizar inmediatamente las determinaciones analíticas. El filtrado da en todos los casos reacciones positivas de iones sulfato (75), cloruro (30) y titanio (62). El sólido da reacciones positivas para los mismos iones.



*Experiencia 37*

Tiempo de reacción: 24 horas. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 10 mls. de cloruro de titanio (IV); 30 mls. de tetracloruro de carbono y 7,5 mls. de ácido sulfúrico anhidro.

Análisis del sólido: El sólido se recoge sobre agua y en la disolución se determina cloruro (64), titanio (65), sulfato (67) e hidrógeno (70).

1,55320 grs. muestra se recogen sobre agua y después de acidular con ácido nítrico se aumenta en matraz aforado de 500 mls.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. disolución dan respectivamente 0,06896 y 0,06866 grs. de  $TiO_2$ ; corresponde a 13,29 % de Ti.

*Cloruro.* — 50 mls. disolución — 20 mls.  $AgNO_3$  0,0999 N — 19,15 mls. KSCN 0,0979 N; corresponde a 2,81 % de Cl.

*Sulfato.* — Dos muestras de 100 mls. dan 0,59180 y 0,59138 grs. respectivamente de  $SO_4Ba$ ; corresponde a 77,95 % de  $SO_4$ .

*Hidrógeno.* — 0,49070 grs. muestra sólida — 57,10 mls. NaOH 0,0962 N; corresponde a 1,12 % de H.

*Oxígeno.* — Resulta 4,83 %.

*Indeterminado.* — 0,00 %.

*Experiencia 38*

Tiempo de reacción: 24 horas. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 10 mls. de cloruro de titanio (IV) 200 mls. de tetracloruro de carbono y 7,5 mls. de ácido sulfúrico anhidro.

Análisis del sólido: 2,17897 grs. se enrasan a 500 mls. de matraz aforado.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. dan 0,09572 y 0,09574 grs. respectivamente de  $TiO_2$ ; corresponde a 13,18 % de Ti.

*Cloruro.* — 50 mls. disolución — 10 mls.  $AgNO_3$  0,0999 N — 9,00 mls. KSCN 0,0979 N; corresponde a 1,92 % de Cl.

*Sulfato.* — Dos muestras de 50 mls. dan respectivamente 0,41001 y 0,41067 grs.  $SO_4Ba$ ; corresponde a 77,38 % de  $SO_4$ .

*Hidrógeno.* — 0,36446 grs. sólido — 41,35 mls. NaOH 0,0962 N; corresponde a 1,09 % H.

*Oxígeno.* — Resulta 4,64 %.

*Indeterminado.* — Residuo 1,79 %.

*Experiencia 39*

Tiempo de reacción: 23 horas (16 horas en reposo). Temperatura: 7 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 5 mls. de cloruro de titanio (IV), 90 mls. de tetracloruro de carbono y 3 mls. de ácido sulfúrico anhidro.

Análisis del sólido: 1,62000 grs. de muestra sólida se enrasan en matraz aforado de 500 mls.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. dan respectivamente 0,06971 y 0,06972 grs. de  $TiO_2$ ; corresponde a 12,91 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrados de las precipitaciones anteriores 10 mls.  $AgNO_3$  0,1006 N — 8,65 y 8,75 mls. respectivamente de KSCN 0,1051 N; corresponde a 1,00 % de Cl.

*Sulfato.* — Dos muestras de 50 mls. disolución dan respectivamente 0,30356 y 0,30306 grs.  $SO_4Ba$ ; corresponde a 76,95 % de  $SO_4$ .

*Hidrógeno.* — 0,36329 grs. sólido — 38,55 mls. NaOH 0,1014 N; corresponde a 1,08 % de H.



*Oxígeno.* — Resulta 4,38 %.

*Indeterminado.* — Residuo 3,68 %.

*Experiencia 40*

Tiempo de reacción: 18 horas en agitación y 140 horas en reposo. Temperatura: 18 horas a la temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 15 mls. de cloruro de titanio (IV) 100 mls. de tetracloruro de carbono y 11 mls. de ácido sulfúrico anhidro.

Análisis del sólido. — 1,61869 grs. de muestra se enrasan a 500 mls. en matraz aforado.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. dan respectivamente 0,06940 y 0,06926 grs.  $TiO_2$ ; corresponde a 12,85 % de Ti.

*Cloruro.* — Los filtrados de las precipitaciones anteriores — 10 mls.  $AgNO_3$  0,1006 N — 9,35 y 9,40 mls. respectivamente de KSCN 0,1051 N; corresponde a 4,71 % de Cl.

*Sulfato.* — 50 mls. disolución dan 0,29908 grs.  $SO_4Ba$ ; corresponde a 75,94 % de  $SO_4$ .

*Hidrógeno.* — 0,24718 grs. de sólido — 27,35 mls. NaOH 0,1014 N; corresponde a 1,12 % de H.

*Oxígeno.* — Resulta 4,90 %.

*Indeterminado.* — Residuo 0,48 %.

El espectro infrarrojo de esta sustancia se realiza siguiendo la técnica descrita en la pág. 113.

**ENSAYO 24. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido nítrico.**

**ACIDO NÍTRICO ANHIDRO**

El ácido anhidro se obtiene (37) destilando una mezcla de ácido nítrico fumante Probus con doble volumen de ácido sulfúrico fumante y recogiendo la fracción que destila a presión reducida entre 45 y 49 °C, directamente sobre el embudo de bromo que se montará más tarde en el aparato de reacción de la fig. 34.

En el matraz de reacción se pone una mezcla de volúmenes conocidos de cloruro de titanio (IV) y tetracloruro de carbono o cloroformo anhidros.

Se añade entonces goteando el ácido nítrico y después se mantiene en agitación a temperatura ambiente hasta que cesa el desprendimiento gaseoso por el tubo de cloruro de calcio.

Se vierte el contenido del matraz en una placa de filtración con exclusión de la humedad (fig. 32) y se lava con cloroformo o tetracloruro de carbono; después se seca por paso de una corriente de aire seco.

El sólido resultante presenta un color amarillo, es fácilmente hidrolizable al aire y se disuelve en agua. La reacción de la disolución es positiva para los iones titanio (62), cloruro (30) y nitrato (68).

*Experiencia 41*

Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 5 mls. de cloruro de titanio (IV); 50 mls. de tetracloruro de carbono y 3 mls. de ácido nítrico anhidro.

Análisis del sólido: El sólido se recoge en agua y en la disolución se determina cloruro (64), titanio (65) y nitrato (41).

1,73078 grs. de sólido se enrasan a 500 mls.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. dan 0,16747 y 0,16734 grs. respectivamente de  $TiO_2$ ; corresponde a 29,01 % de Ti.



**Cloruro.** — Dos muestras de 25 mls. — 10 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,0999 N — 4,85 mls. (en ambas)  $\text{KSCN}$  0,0979 N; corresponde a 21,47 % de Cl.

**Nitrato.** — Dos muestras de 25 mls. — 25 mls. de Fe (II) 0,1710 N — 24,35 y 24,25 mls. respectivamente de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1044 N; corresponde a 37,63 % de  $\text{NO}_3$ .

Un ensayo en blanco con los mismos volúmenes consume 39,40 mls. de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1044 N.

**Oxígeno.** — Resulta 9,66 %.

**Indeterminado.** — Residuo 2,23 %.

#### Experiencia 42

Tiempo de reacción: 2 horas. Temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 5 mls. de cloruro de titanio (IV); 30 mls. de cloroformo anhidro y 2 mls. de ácido nítrico anhidro.

Análisis del sólido: 1,24983 grs. de muestra se enrasan en matraz aforado de 250 mls.

**Titanio.** — Dos muestras de 50 mls. dan respectivamente 0,11230 y 0,11284 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 27,02 % de Ti.

**Cloruro.** — Dos muestras de 25 mls. disolución — 20 mls.  $\text{AgNO}_3$  N — 13,15 mls. (en ambas)  $\text{KSCN}$  0,0969 N; corresponde a 21,33 % de Cl.

**Nitrato.** — Dos muestras de 25 mls. disolución — 25 mls. Fe (II) 0,1812 N — 21,70 y 21,75 mls. respectivamente de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1021 N; corresponde a 35,66 % de  $\text{NO}_3$ .

Un ensayo en blanco con los mismos volúmenes consume 42,85 mls. de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1021 N.

**Oxígeno.** — Resulta 8,64 %.

**Indeterminado.** — Residuo 7,35 %.

#### ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO

La reacción se realiza en el mismo aparato que la anterior.

El ácido nítrico empleado es un producto reactivo Probus con una concentración correspondiente a 40° Baumé, densidad 1,38.

Se deja gotear el ácido sobre el cloruro de titanio (IV) manteniendo el matraz de reacción al calor de un baño de arena, después de las primeras adiciones.

Inmediatamente se empiezan a observar en el refrigerante unos cristales de color amarillo. Se sigue calentando y haciendo pequeñas adiciones de ácido basta tener una buena cantidad de cristales en el refrigerante. Durante el transcurso de la reacción se produce desprendimiento gaseoso de cloruro de hidrógeno (30) y cloro por el tubo de cloruro de calcio.

El refrigerante se monta en un tren de desecación como en la fig. 32 y mediante el paso de una corriente de aire seco, se consiguen eliminar los últimos residuos de cloruro de titanio (IV). Una vez secos los cristales se conservan en desecador para su posterior determinación analítica.

La sustancia se disuelve en agua con fuerte desprendimiento gaseoso de cloruro de hidrógeno y vapores nitrosos. Su disolución da las reacciones características de los iones cloruro (30), titanio (62) y nitrito (68).

#### Experiencia 43

Tiempo de reacción: 30 minutos. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 25 mls. de cloruro de titanio (IV) y 5 mls. de ácido nítrico concentrado.

Análisis del sólido cristalino. — Una muestra se recoge sobre agua acidulada y en la disolución se determina cloruro (64) y titanio (65). Otra muestra se recoge sobre hidróxido sódico diluido, se filtra y en el filtrado se determina nitrito (76).



**Titanio.** — 0,09960 grs. de muestra sólida dan 0,02840 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 17,62 % de Ti.

**Cloruro.** — Filtrado de la precipitación anterior — 25 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 7,70 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 64,13 % de Cl.

0,08357 grs. de muestra sólida — 25 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 10,05 mls. KSCN 0,1007 N; corresponde a 64,09 % de Cl.

**Nitrito.** — 0,12325 grs. de muestra sólida se enrasan en matraz aforado de 250 mls.

Dos muestras de 100 mls. — 20 mls.  $\text{KMnO}_4$  0,1140 N — IK — 19,20 mls. (en ambas) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1050 N; corresponde a 11,68 % de NO.

**Indeterminado.** — Residuo 6,59 %.

#### Experiencia 44

Tiempo de reacción: 30 minutos. Temperatura de reflujo.

Reactivos empleados: 15 mls. de cloruro de titanio (IV) y 3 mls. de ácido nítrico concentrado.

Análisis del sólido: 0,33170 grs. de sólido se recogen en disolución diluida de hidróxido sódico. Se filtra y se enrasa el filtrado en matraz aforado de 250 mls.

**Titanio.** — El precipitado de la muestra anterior da 0,10454 grs. de  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 18,91 % de Ti.

**Cloruro.** — Dos muestras de 25 mls. disolución — 15 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1009 N — 8,60 y 8,70 mls. respectivamente de KSCN 0,1007 N; corresponde a 68,82 % de Cl.

**Nitrito.** — Dos muestras 25 mls. disolución — 15 mls.  $\text{KMnO}_4$  0,1140 N — IK — 15,10 y 15,15 mls. respectivamente de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1050 N; corresponde a 11,07 % de NO.

**Indeterminado.** — Residuo 1,20 %.

Los espectros infrarrojos de las sustancias preparadas en este Ensayo se realizaron siguiendo la técnica descrita en la pág. 113, haciendo uso del dispositivo de "caja seca".

#### ENSAYO 25. La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido iódico.

Se emplea ácido iódico reactivo Probus previamente desecado en estufa durante 24 horas a 100 °C.

La reacción se realiza en el aparato de la fig. 33, poniendo en el matraz de reacción un volumen conocido de cloruro de titanio (IV) y añadiendo por el extremo del refrigerante una cantidad de ácido iódico, conocida por diferencia de pesada.

La reacción se mantiene a la temperatura de reflujo, rodeando el matraz de cordón de amianto.

Los cristales obtenidos en el refrigerante se conservan en el mismo con exclusión de la humedad para realizar su análisis, sin ser lavados previamente.

El residuo del matraz se filtra (fig. 32), se lava insistentemente con tetracloruro de carbono y el sólido blanco que resulta se seca por paso de aire seco. El sólido da las reacciones características de los iones cloruro (30) y titanio (62).

#### Experiencia 45

Tiempo de reacción: 10 horas. Temperatura: 5 horas a la temperatura de reflujo y el resto a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 3,7714 grs. de ácido iódico y 30 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del residuo sólido del matraz: 1,23105 grs. se disuelven en agua acidulada y se enrasa en matraz aforado de 500 mls.

**Titanio.** — Dos muestras 50 mls. disolución dan 0,07490 y 0,07540 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 36,62 % de Ti.

**Cloruro.** — Dos muestras 50 mls. disolución — 20 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,0999 N — 3,78 y 3,90 mls. respectivamente de KSCN 0,0979 N; corresponde a 46,64 % de Cl.



*Óxígeno.* — Resulta 13,92 %.

*Indeterminado.* — Residuo 2,82 %.

Análisis de los cristales del refrigerante (véase pág. 87).

*Muestra recogida sobre yoduro potásico.* — 0,07077 grs. de sólido — 8,22 mls.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N.

*Muestra reducida con  $\text{SO}_2$ .* — 0,10200 grs. sólido — 3,60 mls.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N.

Reduciendo esta muestra a la anterior corresponden 2,50 mls. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N; esto da una relación de volúmenes de  $8,22/2,50 = 3,288$ .

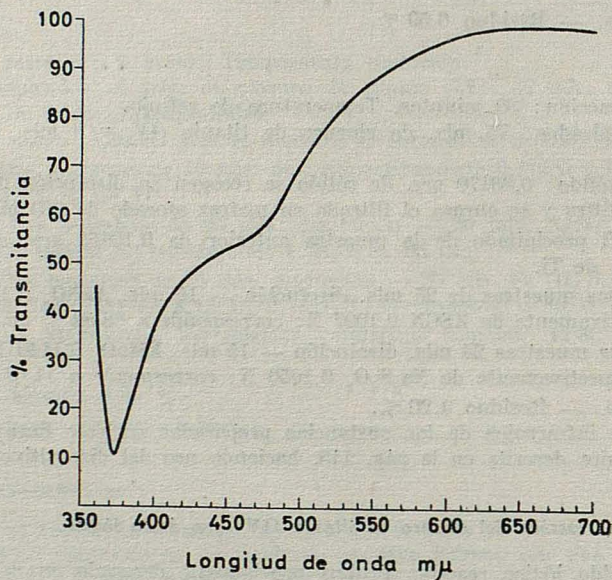


Fig. 31. — Espectro de absorción de  $\text{Cl}_3\text{I}$  disuelto en  $\text{TiCl}_4$ .

#### Experiencia 46

Tiempo de reacción: 5 horas. Temperatura: 3 horas a la temperatura de reflujo y el resto a temperatura ambiente.

Reactivos empleados: 1,3368 grs. de ácido iódico y 20 mls. de cloruro de titanio (IV).

Análisis del residuo sólido del matraz: 1,56220 grs. se enrasan en matraz aforado de 500 mls.

*Titanio.* — Dos muestras de 100 mls. dan respectivamente 0,19384 y 0,19410 grs.  $\text{TiO}_2$ ; corresponde a 37,25 % de Ti.

*Cloruro.* — Filtrados de las precipitaciones anteriores 50 mls.  $\text{AgNO}_3$  0,1006 N — 9,20 y 9,25 mls. respectivamente de  $\text{KSCN}$  0,1001 N; corresponde a 46,60 % de Cl.

*Óxígeno.* — Resulta 14,38 %.

*Indeterminado.* — Residuo 1,77 %.

Análisis de los cristales del refrigerante.

*Muestra recogida sobre yoduro potásico.* — 0,09126 grs. sólido — 10,80 mls.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N.

*Muestra reducida con  $\text{SO}_2$ .* — 0,08431 grs. sólido — 2,95 mls.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N.

Reduciendo como en el caso anterior, esta muestra a la anterior corresponde un volumen de 3,19 mls. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1014 N. Esto da una relación de volúmenes de 3,385.



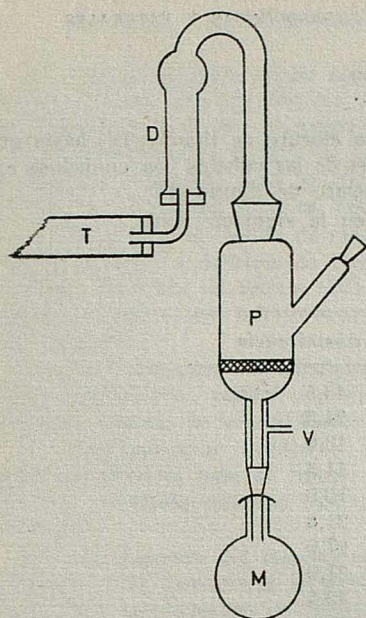


FIG. 32

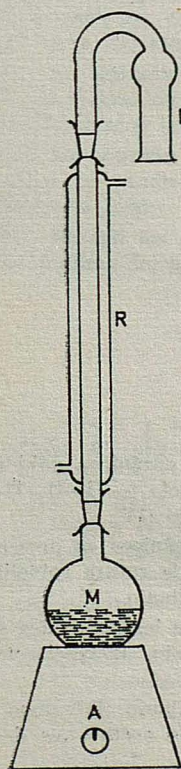


FIG. 33

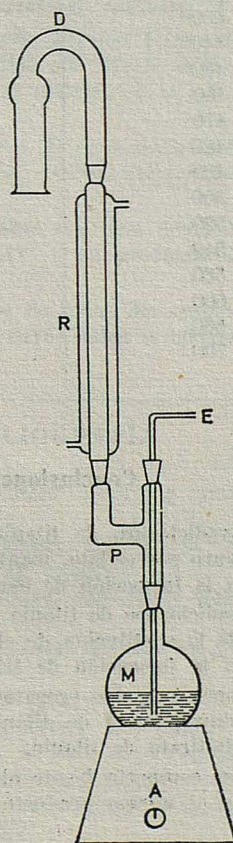


FIG. 35

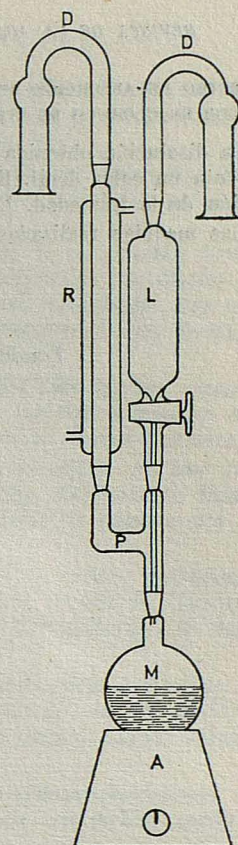


FIG. 34



ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE TRICLORURO  
DE IODO EN CLORURO DE TITANIO (IV)

La disolución obtenida en la filtración se diluye con cloruro de titanio (IV) hasta que presenta un color débil. Esta disolución se pone en una de las cubetas con cuidadosa exclusión de la humedad. En la otra cubeta se pone cloruro de titanio (IV).

Las medidas realizadas dan los valores señalados en la siguiente tabla.

TABLA XXIV

Longitud de onda $m\mu$	% transmitancia
360	43,5
365	24,5
370	13,0
375	11,5
380	16,0
385	21,5
390	27,0
400	37,0
410	42,5
420	46,0
430	49,0
440	51,0
450	53,0
460	55,0
470	56,0
480	60,0
490	65,0
500	70,0
520	75,0
540	80,0
560	86,0
600	96,0
650	99,0
700	99,0

## Conclusiones

1.<sup>a</sup> Las reacciones del oxodicloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos anhidros, llevan a la sustitución de cloruro por oclato, manteniéndose el esqueleto  $(-Ti-O-Ti-)_x$  polímero del oxodicloruro, en la formación de oxodiacilatos de titanio (IV).

2.<sup>a</sup> Las reacciones del oxodicloruro de titanio (IV) con ácidos orgánicos en presencia de agua, producen, además de la sustitución de cloruro por acilato, la rotura solvolítica de la cadena, que conduce a la formación de trioxodiacilatos de titanio (IV).

3.<sup>a</sup> Mediante estas reacciones han sido preparadas por primera vez las siguientes sustancias: oxodiacetato y oxodipropionato de titanio y trioxodiformiato, trioxodiacetato, trioxodipropionato y trioxodibutirato de titanio.

4.<sup>a</sup> El anhídrido acético se comporta frente al oxodicloruro de titanio (IV) como un acetato de acetilo y da lugar al mismo producto obtenido con ácido acético, es decir, oxodiacetato de titanio.



5.<sup>a</sup> Cuando se hace actuar una mezcla de anhídrido y ácido acéticos sobre oxodichloruro de titanio (IV), el aumento de la disociación del ácido acético se traduce en una degradación de la cadena, formándose diclorodiacetato de titanio (IV).

6.<sup>a</sup> La demolición térmica de las sustancias mencionadas revela que todas son térmicamente poco estables, pues su descomposición comienza, en todos los casos, por debajo de 100 °C. El residuo final es dióxido de titanio.

7.<sup>a</sup> El cálculo de orden de reacción y energías de activación de todas estas descomposiciones, lleva a órdenes de reacción próximos a 1 con oxodichloruro de titanio (IV) y dicloro diacetato de titanio (IV) y próximos a 2 con todos los oxoacilatos. Las energías de activación son inferiores a 15 kcal/mol, menos con trioxodipropionato de titanio (33,7 kcal/mol).

8.<sup>a</sup> Las reacciones del oxodichloruro de titanio (IV) con ácidos más fuertes, como los ácidos inorgánicos: sulfúrico y nítrico anhidros y cloruro de hidrógeno gaseoso seco, provocan, además de la sustitución de cloruro, la degradación de la cadena polímera.

9.<sup>a</sup> Con amoníaco anhidro, a diferencia de lo que sucede con ácidos, no hay sustitución de cloruro, pero se rompe la cadena polímera, formándose dicloroamido titanato amónico, solvatado con dos moléculas de amoníaco. Este producto se prepara por primera vez.

10.<sup>a</sup> La reacción del cloruro de titanio (IV) con los óxidos de cromo, molibdeno y wolframio (VI), conduce a la formación, respectivamente de una mezcla de cloruro de cromo (III), oxodichloruro de titanio (IV) y dióxido de titanio; dioxodichloruro de molibdeno (VI), no habiendo reacción con el óxido de wolframio (VI).

11.<sup>a</sup> La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido sulfúrico anhidro conduce a la preparación por primera vez del oxosulfato de titanio (IV) solvatado con dos moléculas de ácido sulfúrico, con una estructura en cadena, en la que los grupos sulfato hacen de puente entre dos átomos de titanio.

12.<sup>a</sup> La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido nítrico acuoso concentrado, conduce a la formación del compuesto  $TiCl_4 \cdot ClNO$ , cuya existencia era dudosa según los datos encontrados en la bibliografía.

13.<sup>a</sup> La reacción del cloruro de titanio (IV) con ácido iódico anhidro, conduce a la formación de oxodichloruro de titanio (IV) o su producto de descomposición térmica y trichloruro de iodo.

14.<sup>a</sup> Se dan los espectros infrarrojos de todas las sustancias preparadas por primera vez en el curso del presente trabajo, en cuyos datos se apoyan las estructuras propuestas.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) L. TROOST y R. HAUTEFEUILLE: *Compt. rend.* 73 (1871), 573. Tomada de Gmelin Hand. 41, pág. 322, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (2) E. RUDGE y F. ARNELL: *J. Soc. Chem. Ind. Trans.* 47 (1928), 376/9. Tomada de Gmelin Hand. 41, pág. 322, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (3) L. HOCK y W. KNAUFF: *Z. anorg. Chem.* 228 (1936), 200/3. Tomada de Gmelin Hand. 41, pág. 322, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (4) T. A. ZAVARITSKAYA y S. S. PUSTOVALOVA: *Metales no férreos*, 31 (1958), 503 (en ruso, tomada de 6).
- (5) K. DEHNICKE: *Z. anorg. Chem.* 309 (1961), 266.
- (6) P. EHRLICH y W. ENGEL: *Z. anorg. Chem.* 317 (1962), 21.
- (7) C. G. BARRACLOUGH; J. LEWIS y R. S. NYHOLM: *J. Chem. Soc.* (1959), 3552.
- (8) BEILSTEIN HAND: *Org. Chem.* Tomo II, 4.<sup>a</sup> ed., pág. 11. Berlín (1920).
- (9) F. FISCHER y F. REICHART: *Helv. Chim. Acta.* 7 (1924), 1078/82. Tomada de Gmelin Hand. 41, pág. 371, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).



- (10) J. B. GARNER; B. SAXTON y H. O. PARKER: *J. Am. Chem. Soc.* 46, 236 (1911), tomada de *Tech. org. Chem. Vol. VII*, Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955), N. Y.
- (11) R. USÓN y E. GONZÁLEZ: *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza* (1957). Tesis Doctoral de E. González.
- (12) GMELIN HAND: 41, pág. 260/1, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (13) K. NAKAMOTO: *Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Compounds*, págs. 198 y 200.
- (14) P. EHRLICH y W. ENGEL: *Z. anorg. Chem.* 322 (1963), 217/223.
- (15) G. JANDER y H. WENDT: *Z. anorg. Chem.* 258 (1949), 1/14. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pág. 308, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (16) N. V. SIDGWICK: *The Chem. Elements and their compounds. Vol. I*, pag. 701. Clarendon Press (1950).
- (17) W. HAMPE: *Lieb. Ann.* 126 (1863), 47. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pag. 313, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (18) O. C. DERMER y W. C. FERNELIUS: *Z. anorg. Chem.* 221 (1934), 83/96. Cita número 4 al pie de la página 83. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pág. 313, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (19) H. RHEINBOLDT y R. WASSERFUHR: *Ber.* 60 (1927), 732/7. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pag. 313, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (20) I. M. KOLTHOFF y E. B. SANDELL: *Trat. Quím. Anal. Cuant.*, pag. 717, Edit. Nigar, U. S. A. 3.<sup>a</sup> ed. (1960).
- (21) G. CHARLOT: *Les Method. Chim. Anal. Analyse Cuant. Miner.* Pag. 691, 4.<sup>a</sup> ed. Masson et Cie. Paris (1961).
- (22) P. PASCAL: *Nouv. Traite de Chim. Miner. Tomo XVI*, págs. 574 y 577. Masson et Cie. Paris (1960).  
R. USÓN y V. M. RIERA: Universidad de Oviedo. Tesis Doctoral de V. M. Riera (1965).
- (23) G. CHARLOT y B. TRÉMILLON: *Les reactions chim. dans les solvents et les sels fondus*, pág. 219. Gauthier Villars. Paris (1963).
- (24) H. REIHLEN y A. HAKE: *Lieb. Ann.* 452 (1927), 47/67, 56, 65. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pág. 286, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (25) R. T. SANDERSON: *Periodicidad química*, págs. 83 y 85. Aguilar (1964).
- (26) R. USÓN y M. P. PUEBLA: Universidad de Zaragoza. Tesis Doctoral de M. P. Puebla (1965).
- (27) A. F. WELLS: *Struct. Inorg. Chem.*, págs. 442, 468 y 469, 3.<sup>a</sup> ed. Clarendon Press (1962).
- (28) F. A. COTTON y G. WILKINSON: *Advanced Inorg. Chem.*, pág. 669. John Wiley Sons, U. S. A. (1962).
- (29) E. S. FREEMAN y B. CARROLL: *J. Phys. Chem.* 62, 394 (1958).
- (30) F. BURRIEL; F. LUCENA y S. ARIBAS: *Quím. Anal. Cual.*, pág. 462, 4.<sup>a</sup> ed. Paraninfo. Madrid (1964).
- (31) F. BERMEO: *Trat. Quím. Anal. Cuant.*, pág. 286, 2.<sup>a</sup> ed. Santiago de Compostela (1963).
- (32) E. A. KELSO y W. A. FELSING: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3132 (1940). Tomada de *Tech. Org. Chem. Vol. VII*. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (33) V. GRIGNARD, G. DUPONT y R. LOCQUIN: *Traite de Chim. Org. Tomo V*, pág. 676 (1937).
- (34) A. ROSENHEIM y O. SCHUTE: *Z. Anorg. Chem.* 26 (1900), 239/57. Tomada de *Gmelin Hand.* 41, pág. 321, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (35) A. I. VOGEL: *J. Chem. Soc.* (1948), 1814. Tomada de *Tech. Org. Chem. Vol. VII*. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (36) R. N. MAXON: *Inorg. Synth. Vol. I*, pág. 147, 1.<sup>a</sup> ed. H. S. Booth, Editor. N. Y. (1953).
- (37) R. KAPLAN y H. SHECHTER: *Inorg. Synth. Vol. IV*, pág. 52/3, 1.<sup>a</sup> ed. H. S. Booth, Editor. N. Y. (1953).
- (38) L. F. FIESER y M. FIESER: *Quím. Org.*, pág. 243, 2.<sup>a</sup> ed. Grijalbo. Mexico (1960).



- (39) G. BRAUER: Quim. Inorg. Prep., pág. 845. Reverté (1958).
- (40) G. BANALESCU: Ann. Chim. Anal. 2, 12 (1930), 259. Tomada de Gmelin Hand. 53, pág. 78, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (41) BELCHER y WILSON: New Methods in Anal. Chem., pág. 246. Chapman Hall.
- (42) D. KRUGER y E. TSCHIRCH: Ber. 62, 2776 (1929); 63, 826 (1930). Tomada de F. Feigl. Análisis Cual. reacciones a la gota, pág. 470, 3.<sup>a</sup> ed. Paraninfo. Madrid (1949).
- (43) A. LANNUNG: Z. phys. Chem. 161A, 255 (1932). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (44) P. WALDEN; H. ULICH y O. WERNER: Z. phys. Chem. 116, 261 (1925). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (45) J. W. WILLIAMS y F. DANIELS: J. Am. Chem. Soc. 46, 903 (1924). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (46) M. RABINOWITSCH: Z. physik. Chem. 119, 59, 70 (1926). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (47) R. W. CROWE y C. P. SMYTH: J. Am. Chem. Soc. 73, 5406 (1951). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (48) J. H. MATHEWS: J. Am. Chem. Soc. 48, 562 (1926). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (49) C. A. KRAUS y R. A. VINGEE: J. Am. Chem. Soc. 56, 511 (1934). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (50) L. GILLO: Bull. soc. chim. Belg. 48, 341 (1939); C. A. 34, 2221 (1940). Tomada de Tech. Org. Chem. Vol. VII. Weissberger Inters. Publ. Inc. (1955). N. Y.
- (51) E. FRIEDERICH y L. SITTIG: Z. anorg. Chem. 143 (1925, 293, 297. Tomada de Gmelin Hand. 41, pág. 275, 8.<sup>a</sup> ed. (1951).
- (52) (13), pág. 83.
- (53) (13), págs. 100 y 101.
- (54) (13), pág. 151.
- (55) (13), pág. 104.
- (56) (13), pág. 143.
- (57) (39), pág. 853.
- (58) (13), pág. 165.
- (59) (13), pág. 93.
- (60) (13), pág. 84.
- (61) (23), págs. 208, 214 y 404.
- (62) (30), pág. 290.
- (63) (30), pág. 205.
- (64) (31), pág. 834.
- (65) (31), pág. 273.
- (66) (20), pág. 476.
- (67) (31), pág. 263.
- (68) (30), pág. 478.
- (69) (30), pág. 270.
- (70) (31), págs. 803 y 813.
- (71) (20), pág. 576.
- (72) (20), págs. 678 y 701.
- (73) (39), pág. 829.
- (74) (31), pág. 1.153.
- (75) (30), pág. 440.
- (76) (20), pág. 694.



## INTEGRACION EN ESPACIOS TOPOLOGICOS

P O R

JOSÉ GARAY DE PABLO

Memoria para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Matemáticas  
presentada en la Universidad de  
Zaragoza.

Este trabajo ha sido realizado en la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección del Catedrático de la misma, Dr. D. Baltasar Rodríguez-Salinas, con una ayuda de la Junta para el Fomento de la Investigación en la Universidad. Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. Rodríguez-Salinas por su continua ayuda prestada, tanto de carácter científico con la valiosa aportación de sus ideas, como moral con los alientos con que continuamente me ha animado.

Aprovecho también gustoso para expresar mi gratitud a todos los profesores de esta Universidad que a lo largo de mi permanencia en la misma han colaborado en mi formación matemática.

Finalmente no quiero olvidar a mis excelentes compañeros de estudios, cuyos buenos consejos y ánimos nunca me han faltado para seguir trabajando.

### I N T R O D U C C I O N

Los espacios topológicos sobre los que generalmente se ha estudiado el problema de la medida han sido espacios de Hausdorff localmente compactos. Sin embargo, como hace notar Rodríguez-Salinas [1] estas medidas presentan el inconveniente de no admitir de manera natural su definición a todos los subespacios del espacio sobre el cual se han definido. Esto se debe al hecho evidente de existir espacios de Hausdorff localmente compactos en los que no todo subespacio es localmente compacto.

Para salvar este inconveniente Rodríguez-Salinas considera ciertas medidas exteriores sobre espacios regulares. Con estas medidas que llama exteriores topológicas, pues gozan de propiedades dependientes de la topología del espacio, éste posee un cierto carácter de compacidad local, dependiente de la medida, carácter que generaliza en cierto sentido el concepto de espacio localmente compacto.

Por otra parte el método que ha adquirido últimamente más desarrollo en la construcción de medidas sobre espacios localmente compactos es partir de un funcional lineal real  $\mu$  sobre el espacio de Riesz de las funciones  $f$  reales continuas y con soporte compacto definidas sobre  $E$  que satisfacen

$$(i) \quad |\mu(f)| \leq M \|f\|$$



donde  $M > 0$  es una constante que depende solamente del soporte de  $f$  siendo  $\|f\|$  la norma de  $f$ :

$$\|f\| = \sup \{f(x) \mid x \in E\}.$$

Este método tampoco es apto para nuestra construcción de medidas sobre espacios regulares pues como hace también observar Rodríguez-Salinas [1] existen según Novak [2] y Hewitt [3] espacios de Hausdorff regulares, no completamente regulares, en los que toda función real continua es una constante. Entonces si  $E$  uno de tales espacios es fácil ver que tendrá al menos dos puntos distintos  $x$ ,  $y$  y si definimos:

$$\mu: \mu(f) = f(x) - f(y)$$

para toda función  $f$  real y acotada en  $E$ , resulta que  $\mu$  es un funcional lineal sobre el espacio de Riesz de las funciones reales continuas y acotadas que satisfacen (i) para  $M = 2$ . Ahora bien  $\mu(f) = 0$  para toda función real continua  $f$ , en  $E$ , mientras que existen funciones  $f$  semi-continuas inferiormente y acotadas en  $E$ , como por ejemplo la función característica del abierto  $G = E - \{y\}$  para las que se tiene  $\mu(f) \neq 0$ .

Entonces para evitar estos inconvenientes en la construcción de medidas sobre un espacio regular  $E$ , definiremos, como sucintamente indica Rodríguez-Salinas [4] un funcional real  $\mu_0$  sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas definidas sobre  $E$ . Luego a partir de dicho funcional  $\mu_0$ , se construirá la integral  $\mu^*(f)$  de las funciones  $f$  reales no negativas sobre  $E$ , obteniendo de su restricción a las funciones características de las partes de  $E$ , la medida exterior topológica sobre el espacio  $E$ .

Este método presenta cierta semejanza con la construcción que hace Bourbaki [5] de medidas exteriores en un conjunto cualquiera  $A$  a partir de medidas abstractas definidas sobre un subespacio vectorial  $R$  del espacio de todas las funciones numéricas finitas definidas en  $A$  tal que el supremo de dos funciones de  $R$  pertenece a  $R$ . Sin embargo el hecho de que nuestro conjunto  $E$  goce de una estructura topológica hace que nuestras medidas posean muchas propiedades no compartidas por las medidas construidas a partir de medidas abstractas. Entre las propiedades de nuestras medidas análogas a otras que deduce Bourbaki para su medidas podemos citar los resultados obtenidos en la proposición 2, teorema 6 y parte del teorema 1 de esta tesis.

Mientras que si  $\mu^*$  es una medida sobre un espacio de Hausdorff  $E$  localmente compacto se verifica para toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa definida sobre  $E$ .

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi_c \},$$

donde  $\Phi_c$  es la familia de las funciones continuas no negativas, esto no ocurre en general con las medidas exteriores topológicas sobre espacios regulares como precisaremos más adelante. Por ello no nos parece categórica la opinión de Bourbaki [5]<sup>(1)</sup> cuando afirma que las medidas sobre espacios de Hausdorff localmente compactos son en cierto sentido las más generales que se pueden construir. Se fundamenta dicha afirmación en el hecho de que dada cualquier medida abstracta  $\mu$  definida sobre un espacio de Riesz formado por funciones numéricas finitas sobre un conjunto  $A$ , existe un espacio  $E$  localmente compacto y una medida  $\bar{\mu}$  sobre  $E$  tales que el espacio  $L^1(\bar{\mu})$ , es isomorfo al espacio  $L^1(\mu)$ , donde con  $L^1(\mu)$  designa el espacio separado asociado al espacio  $L^1(\mu)$  de las funciones integrales. (Análogamente se define  $L^1(\bar{\mu})$ ).

En el capítulo I se realiza la construcción de medidas exteriores topológicas sobre un espacio regular  $E$  y se estudian las funciones medibles. Para ello definimos un funcional  $\mu_0$  sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que satisface las condiciones:

$$(A \ 1). \quad \mu_0(\varphi_1 + \varphi_2) = \mu_0(\varphi_1) + \mu_0(\varphi_2).$$

(1) Parece ser que esta idea es debida a Kakutani (véase L. Nachbin [6] "The Haar Integral").



(A 2). Para toda familia  $\{\varphi_i | i \in I\}$  filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi_0$  se tiene:

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{\mu_0(\varphi_i) | i \in I\}$$

siendo  $\varphi = \sup \{\varphi_i | i \in I\}$ .

(A 3). Para cada  $x \in E$ , existe una función  $\varphi \in \Phi_0$  tal que

$$\varphi(x) > 0 \quad \text{y} \quad \mu_0(\varphi) < \infty.$$

A partir de  $\mu_0$  definimos la integral  $\mu^*$  sobre la familia de las funciones numéricas no negativas definidas sobre  $E$ , de la manera siguiente:

$$\mu^*: \quad \mu^*(f) = \inf \{\mu_0(\varphi) | f \leq \varphi \in \Phi_0\}.$$

Y como restricción de  $\mu^*$  a las funciones características de las partes de  $E$  obtenemos la función de conjunto siguiente:

$$\mu^*: \quad \mu^*(A) = \mu^*(\chi_A)$$

donde  $\chi_A$  es la función característica de  $A$ .

Esta función de conjunto así definida se ve fácilmente que es una medida exterior localmente finita, demostrándose luego en el capítulo II que es una medida exterior topológica.

Uno de los resultados más interesantes y en cuya demostración interviene la regularidad del espacio es el siguiente:

Si  $\varphi_1, \varphi_2$  son dos funciones semi-continuas inferiormente no negativas con  $\varphi_1 \geq \varphi_2$  y  $\mu_0(\varphi_2) < \infty$  se tiene

$$(ii) \quad \mu^*(\varphi_1 - \varphi_2) = \mu_0(\varphi_1) - \mu_0(\varphi_2)$$

resultado que a su vez va a jugar un papel fundamental en la demostración de las propiedades de las funciones medibles.

Entre las funciones no negativas definidas sobre  $E$ , de manera semejante que Caratheodory para los conjuntos, se define el concepto de función medible de la siguiente forma: Una función  $f$  no negativa sobre  $E$  se dice  $\mu^*$ -medible (o medible, si no da lugar a confusión), cuando para toda función  $g$  no negativa se verifica

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con  $g_1 = \inf \{f, g\}$  y  $g_2 = g - g_1$ .

Se ve sin embargo fácilmente que en esta definición basta exigir (iii) a las funciones  $\varphi = g$  semi-continuas inferiormente no negativas.

Como consecuencia de esta segunda definición y de (ii) se establece que toda función semi-continua inferiormente no negativa es medible, probando luego a lo largo de una serie de proposiciones y teoremas entre otros los siguientes resultados:

a) Si  $f_1$  y  $f_2$  son funciones medibles, también son medibles las funciones  $f_1 + f_2$  y  $(f_1 - f_2)^+$ .

b) Si la sucesión  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  está formada por funciones medibles, las funciones

$$\sup \{f_n\} \quad \inf \{f_n\} \quad \overline{\lim}_n f_n \quad \text{y} \quad \underline{\lim}_n f_n$$

también son medibles. En particular:

c) Si la sucesión  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es convergente y está formada por funciones medibles, la función  $\lim_n f_n$  también es medible.

d) Dada cualquier sucesión  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  de funciones no negativas se tiene

$$\mu^*\left(\lim_n f_n\right) \leq \lim_n \mu^*(f_n).$$



e) Si  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión no decreciente de funciones no negativas se verifica

$$\mu^* (\lim_n f_n) = \lim_n \mu^* (f_n).$$

Como consecuencia de algunas de las propiedades anteriores se da una caracterización del concepto de función medible limitándonos a exigir (iii) para las funciones semi-continuas inferiormente no negativas con un número finito de valores, y apoyándonos en esta nueva definición se encuentran los siguientes resultados:

a) Una condición necesaria y suficiente para que una parte  $A$  de  $E$  sea  $\mu^*$ -medible es que su función característica  $\chi_A$  sea medible (en el sentido anterior).

b) Una condición necesaria y suficiente para que una función no negativa definida sobre  $E$  sea medible (en el sentido anterior) es que lo sea en el sentido ordinario.

En el capítulo II se da la definición de medida exterior topológica sobre un espacio regular y como se ha indicado anteriormente se demuestra que la medida exterior construida en el capítulo I es una medida exterior topológica.

En el capítulo III se considera una medida exterior definida sobre un conjunto  $E$  mediante un proceso análogo al seguido en el capítulo I para la construcción de medidas exteriores topológicas. Se estudia entonces la forma de convertir dicha medida exterior en una medida exterior topológica al dotar a  $E$  de una estructura conveniente de espacio regular.

Para ello supongamos una familia  $\Phi_0$  de funciones reales no negativas sobre  $E$  que cumplen las condiciones:

(B 1).  $\chi_\emptyset \in \Phi_0$ .

(B 2).  $\chi_E \in \Phi_0$ .

(B 3). Si  $\varphi_1, \varphi_2 \in \Phi_0$  entonces  $\varphi_1 + \varphi_2 \in \Phi_0$ .

(B 4). Si  $\varphi \in \Phi_0$  y  $0 \leq \alpha \leq \varphi(x)$  para todo  $x \in E$ , entonces la función  $(\varphi(x) - \alpha) \in \Phi_0$ .

(B 5). Si  $\varphi \in \Phi_0$  y  $\alpha > 0$ , la función  $\alpha \varphi \in \Phi_0$ .

(B 6). Si  $\{\varphi_i \mid i \in I\} \subset \Phi_0$  siendo  $I$  cualquier conjunto de índices, la función  $\sup \{\varphi_i \mid i \in I\} \in \Phi_0$ .

(B 7). Si  $\{\varphi_i \mid 1 \leq i \leq n\} \subset \Phi_0$  entonces la función  $\inf \{\varphi_i \mid 1 \leq i \leq n\} \in \Phi_0$ .

(B 8). Si  $x \in G \subset E$  y la función característica  $\chi_G \in \Phi_0$  existen dos subconjuntos  $F$  y  $G'$  de  $E$  tales que  $x \in G' \subset F \subset G$  y las funciones características  $\chi_{E-F}$  y  $\chi_{G'} \in \Phi_0$ .

Procediendo ahora en forma análoga al capítulo I construimos, mediante un funcional  $\mu_0$  sobre  $\Phi_0$ , una medida exterior  $\mu^*$  sobre  $E$ . Para transformar la medida exterior  $\mu^*$  en una medida exterior topológica dotamos al conjunto  $E$  de una estructura de espacio topológico regular tal que la familia  $\Phi_0$  coincide con el conjunto de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$ . Los abiertos de dicho espacio son los conjuntos,

$$G_{\varphi, \alpha} = \{x \mid \varphi(x) > \alpha\}$$

para cada  $(\varphi, \alpha) \in \Phi_0 \times R$ .

En el capítulo IV nos preguntamos si toda medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre un espacio regular  $E$  puede ser construida a partir de un funcional  $\mu_0$  sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  mediante el procedimiento indicado en el capítulo I. La respuesta es afirmativa, resultando además, como se deduce fácilmente que el funcional  $\mu_0$  que da lugar a la medida  $\mu^*$  es único.

Para probar los anteriores resultados, dada una medida exterior topológica sobre  $E$  definimos un funcional  $\mu'_0$  sobre la familia  $\Phi'_0$  de las funciones  $\varphi'$  semi-continuas inferiormente no negativas, finitas y con un número finito de valores de la manera siguiente:

$$\mu'_0: \quad \mu'_0(\varphi) = \sum a_k \mu(E_k) \quad (1 \leq k \leq n)$$



donde

$$\varphi' = \sum a_k \chi_{E_k} \quad (1 \leq k \leq n)$$

Definimos ahora el siguiente funcional  $\mu_0$  sobre las funciones  $\varphi$  semi-continuas inferiormente no negativas

$$\mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu'_0(\varphi) \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0 \}.$$

Se ve que el funcional  $\mu_0$  así definido satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) y que la medida exterior topológica construida a partir de  $\mu_0$  por el método del capítulo I coincide precisamente con la  $\mu^*$  inicial.

En el capítulo V se estudia una forma de construir el funcional  $\mu_0$  a partir de un funcional real no negativo  $\sigma$  definido sobre una familia  $\Phi'$  de funciones semi-continuas inferiormente no negativas, donde se exige a  $\Phi'$  y  $\sigma$  las condiciones siguientes:

(C 1). Si  $f_1, f_2 \in \Phi'$  se tiene  $f_1 + f_2 \in \Phi'$  y además  $\sigma(f_1 + f_2) = \sigma(f_1) + \sigma(f_2)$ .

(C 2). Si  $f_1, f_2 \in \Phi'$  se tiene  $\sup \{f_1, f_2\} \in \Phi'$ .

(C 3). Para cada función  $\varphi \in \Phi'$  se verifica

$$\varphi = \sup \{f \mid \varphi \geq f \in \Phi'\}.$$

(C 4). Si  $\{f_i \mid i \in I\}$  es una familia filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi'$  y  $f \in \Phi'$  con  $f \leq \sup \{f_i \mid i \in I\}$  resulta

$$\sigma(f) \leq \sup \{ \sigma(f_i) \mid i \in I \}.$$

(C 5). Para cada  $x \in E$  existe una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f(x) > 0$  y  $\sigma(f) < \infty$ .

Ahora definimos el funcional  $\mu_0$  sobre la familia  $\Phi'_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  de la manera siguiente:

$$\mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \sigma(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

probando a continuación que dicho funcional  $\mu_0$  satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) del capítulo I.

Como casos más interesantes de aplicación de la construcción anterior se considera para los espacios regulares en general como familia  $\Phi'$  las funciones semi-continuas inferiormente no negativas con un número finito de valores y si el espacio es además completamente regular la familia de las funciones continuas no negativas.

En el capítulo VI se estudian las condiciones para que una familia  $\Phi'$  de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre un espacio regular  $E$ , en el cual se ha definido una medida exterior topológica  $\mu^*$ , goce de la siguiente propiedad:

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

para toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa. El resultado más interesante, al cual ya hemos aludido anteriormente, es que la condición necesaria y suficiente para que dada cualquier medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre un espacio regular  $E$ , y cualquier función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa sobre  $E$  se verifique

$$(iv) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi_c \}$$

donde  $\Phi_c$  es la familia de las funciones continuas, es que el espacio  $E$  sea completamente regular.

Esto nos inspira una forma de generalizar el concepto de espacio completamente regular al sustituir el conjunto de funciones continuas por una familia cualquiera de funciones semi-continuas inferiormente no negativas que cumpla ciertas condiciones algunas de ellas dependientes de la medida definida sobre  $E$ . De esta manera obtendremos un resultado análogo al anterior.



La generalización del concepto de espacio completamente regular es la siguiente:

Sea  $E$  un espacio regular sobre el que se ha definido una medida exterior topológica  $\mu^*$  y sea  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  tales que la suma y el supremo de dos funciones de  $\Phi'$  pertenece a  $\Phi'$  y el producto de cualquier número  $\alpha \geq 0$  por una función de  $\Phi'$  está también en  $\Phi'$ . Diremos que  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  cuando para cada abierto  $G$  no vacío de medida finita y cada  $\varepsilon > 0$ , existe un abierto  $G' \subset G$  tal que  $\mu(G) = \mu(G')$ , con la propiedad de que para cada  $x \in G'$  hay una función  $\varphi_x \in \Phi'$  que satisface

$$0 \leq \varphi_x \leq \chi_G \quad \text{y} \quad \varphi_x(x) > 1 - \varepsilon$$

Pues bien, si  $\mu^*$  es una medida exterior topológica sobre un espacio regular  $E$  y  $\Phi'$  es una familia de funciones sobre  $E$  que verifica las condiciones exigidas en la definición anterior se prueba como generalización del resultado antes citado para espacios completamente regulares que la condición necesaria y suficiente para que dada cualquier función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa se cumpla

$$(v) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

es que el espacio  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

Si  $\Phi_c$  es la familia de las funciones continuas no negativas sobre  $E$  resulta que la condición necesaria y suficiente para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi_c$  para cualquier medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre  $E$  es que el espacio  $E$  sea completamente regular. Como consecuencia de estas dos últimas propiedades se deduce la afirmación concerniente a la fórmula (iv).

Por otra parte si con  $\Phi'_0$  designamos el conjunto de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas, finitas y que toman un número finito de valores, se ve que para cualquier medida exterior topológica  $\mu^*$ , el espacio  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'_0$  y en consecuencia dada cualquier medida  $\mu^*$  y cualquier función  $\varphi \in \Phi'_0$  se tiene

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'_0 \}.$$

De aquí deducimos fácilmente la unicidad del funcional  $\mu_0$  que origina una medida exterior topológica dada  $\mu^*$ , y de lo cual ya hicimos mención más arriba.

A continuación se estudian algunas condiciones necesarias o suficientes para que un espacio  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ . Para ello definimos para cada abierto  $G$  de  $E$  un conjunto  $G^*$  de la manera siguiente:

$$G^* = \{ x \mid f^*(x) = 1 \}$$

donde  $f^* = \sup \{ f \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}$  y demostramos los siguientes resultados:

a) Una condición necesaria y suficiente para que un espacio  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que para cada abierto  $G$  de medida finita se verifique  $\mu(G) = \mu(G^*)$ .

b) Una condición necesaria para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que

$$\mu[\cup(G - G^*)^\circ \mid G \in \mathcal{G}] = 0.$$

c) Una condición suficiente para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que

$$\mu[\cup(G - G^*)^\circ \mid G \in \mathcal{G}] = 0.$$

Finalmente se considera una medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre un espacio regular  $E$  y una familia  $\Phi'$  de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que satisfacen las condiciones (D 1), (D 2) y (D 3) (de esta tesis) y se supone que el



funcional  $\bar{\mu}_0$  definido sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas de la manera siguiente:

$$\bar{\mu}_0: \quad \bar{\mu}_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

verifica las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3). Encontramos entonces las dos siguientes condiciones suficientes para que la medida  $\bar{\mu}^*$  construida a partir del funcional  $\bar{\mu}_0$  coincida con la medida exterior topológica inicial  $\mu^*$ .

a) Para cada función  $\varphi \in \Phi_0$  con  $\mu_0(\varphi) < \infty$  existe una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f \geq \varphi$  y  $\mu_0(f) < \infty$ .

b)  $\mu(E) < \infty$  y la función característica  $\chi_E \in \Phi'$ .

Una vez estudiada la medida para las funciones no negativas podemos prolongarla al conjunto de todas las funciones introduciendo así el concepto de función integrable y de integral.

Como la prolongación de la integral para funciones de signo cualquiera así como sus propiedades son ya suficientemente conocidas nos limitamos a exponer a continuación de una manera sucinta dichos conceptos, omitiendo las demostraciones, para cerrar de esta manera nuestra introducción.

DEFINICIÓN 1. — Se dice que una función  $f$  numérica sobre  $E$  es medible si  $f^+ = \sup \{f, 0\}$  y  $f^- = \sup \{-f, 0\}$  son funciones medibles.

OBSERVACIÓN 1. — Una función  $f \geq 0$  es medible en el sentido de la definición 1 (de esta introducción) si, y solo si lo es en el sentido de la definición 4 (del capítulo I de esta tesis).

DEFINICIÓN 2. — Se dice que una función real  $f$  sobre  $E$  es integrable si es medible y

$$\mu^*(f^+) < \infty, \quad \mu^*(f^-) < \infty.$$

Llamaremos integral de  $f$  al valor

$$\int f \cdot d\mu = \mu^*(f^+) - \mu^*(f^-).$$

OBSERVACIÓN 2. — Si una función  $f \geq 0$  es integrable se tiene

$$\int f \cdot d\mu = \mu^*(f).$$

Es decir, la integral de la definición 2 (de la introducción) es una prolongación del funcional  $\mu^*$  que se define en el capítulo I (definición 1), restringido a las funciones medibles de medida finita.

DEFINICIÓN 3. — Se dice que un conjunto  $A \subset E$  es integrable si su función característica  $\chi_A$  es integrable.

DEFINICIÓN 4. — Se dice que una función  $f$  es integrable sobre un conjunto  $A$  si la función  $f \cdot \chi_A$  es integrable, y llamaremos integral de  $f$  sobre  $A$  al valor

$$\int_A f \cdot d\mu = \int f \cdot \chi_A \cdot d\mu.$$

DEFINICIÓN 5. — Si  $f$  es una función integrable y  $A$  es un conjunto medible, se deduce de la proposición 9 (de la tesis) que  $f$  es integrable sobre  $A$ .

OBSERVACIÓN 4. — Como casos particulares tenemos:

$$\int f \cdot d\mu = \int_E f \cdot d\mu$$



c

$$\int_A \chi_E \cdot d\mu = \int_A d\mu = \int_A \chi_A \cdot d\mu$$

siendo  $A$  cualquier conjunto integrable.

Entre las diversas propiedades de la integral entresacamos las siguientes como más importantes:

1. Si  $f$  es una función integrable sobre  $E$ , la función de conjunto definida sobre los conjuntos medibles de  $E$ .

$$A \rightarrow \int_A f \cdot d\mu$$

es completamente aditiva y, por lo tanto, si  $\{A_n\}_1^\infty$  es una sucesión de conjuntos medibles, dos a dos disjuntos y  $A = \bigcup_{n=1}^\infty A_n$  se tiene

$$\int_A f \cdot d\mu = \sum_{n=1}^\infty \int_{A_n} f \cdot d\mu$$

2. Sea  $f$  una función integrable,  $A$  un conjunto medible y  $\alpha, \beta$  dos números reales tales que para todo  $x \in A$  se tiene  $\alpha \leq f(x) \leq \beta$ . Entonces

$$\alpha \mu(A) \leq \int_A f \cdot d\mu \leq \beta \mu(A).$$

3. Dado cualquier conjunto medible  $A$  de  $E$ , el funcional

$$f \rightarrow \int_A f \cdot d\mu$$

definido sobre las funciones integrables, es lineal no negativo, es decir:

a) Si  $f \geq 0$  es una función integrable se tiene

$$\int_A f \cdot d\mu \geq 0.$$

b) Si  $f$  y  $g$  son funciones integrables, se verifica para cualesquiera números reales  $\alpha$  y  $\beta$

$$\int_A (\alpha f + \beta g) \cdot d\mu = \alpha \int_A f \cdot d\mu + \beta \int_A g \cdot d\mu.$$

4. Una función medible es integrable si, y sólo si  $|f|$  lo es y se verifica

$$\left| \int_A f \cdot d\mu \right| \leq \int_A |f| \cdot d\mu.$$

5. Una condición necesaria y suficiente para que una función  $f \geq 0$  sea integrable es que para todo  $\varepsilon > 0$ , exista una función  $\varphi \geq f$  semi-continua inferiormente e integrable y tal que

$$\mu^*(\varphi - f) < \varepsilon$$

6. Una función necesaria y suficiente para que una función  $f \geq 0$  sea integrable es que para todo  $\varepsilon > 0$ , exista una función  $\psi \geq 0$  semi-continua superiormente con valores finitos y una función  $\varphi$  semi-continua inferiormente e integrable tales que

$$\psi \leq f \leq \varphi \quad \text{y} \quad \mu_0(\varphi - \psi) < \varepsilon^{(1)}.$$

(2) Las propiedades 5 y 6 son análogas a otras conocidas para los espacios localmente compactos.



## CAPÍTULO I

 MEDIDAS SOBRE ESPACIOS REGULARES.  
 FUNCIONES MEDIBLES

Sea  $E (\neq \emptyset)$  un espacio topológico regular,  $\Phi_0$  el conjunto de funciones semi-continuas inferiormente no negativas definidas sobre  $E$ .

Sea  $\mu_0$  un funcional sobre  $\Phi_0$  que verifica:

(A 1). Si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2 \in \Phi_0$ , se tiene

$$\mu_0(\varphi_1 + \varphi_2) = \mu_0(\varphi_1) + \mu_0(\varphi_2).$$

(A 2). Para toda familia  $\{\varphi_i | i \in I\}$  filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi_0$  se tiene

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{\mu_0(\varphi_i) | i \in I\}$$

siendo  $\varphi = \sup \{\varphi_i | i \in I\}$ .

(A 3). Para cada  $x \in E$ , existe una función  $\varphi \in \Phi_0$  tal que  $\varphi(x) > 0$  y  $\mu_0(\varphi) < \infty$ .

PROPOSICIÓN 1. — El funcional  $\mu_0$  goza de las propiedades siguientes:

- Es no decreciente;
- No negativo;
- $\mu_0(\alpha \varphi) = \alpha \mu_0(\varphi)$  para cualquier  $\alpha < \infty$  y  $\varphi \in \Phi_0$ ;
- Si  $\{\varphi_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión de funciones semi-continuas inferiormente no negativas y  $\varphi = \sum_{n=1}^\infty \varphi_n$  se tiene

$$\mu_0(\varphi) = \sum_{n=1}^\infty \mu_0(\varphi_n).$$

DEMOSTRACIÓN.—a) Si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  son dos funciones de  $\Phi_0$  tales que  $\varphi_1 \leq \varphi_2$  se tiene que  $\varphi_2 = \sup \{\varphi_1, \varphi_2\}$  y por (A 2) resulta:

$$\mu_0(\varphi_2) = \sup \{\mu_0(\varphi_1), \mu_0(\varphi_2)\} \geq \mu_0(\varphi_1).$$

b) Como se deduce de la parte a) ya demostrada basta probar que si 0 es la función nula se tiene  $\mu_0(0) = 0$ . Ahora bien según (A 1)

$$\mu_0(0) = \mu_0(0) + \mu_0(0) = 2\mu_0(0)$$

de donde  $\mu_0(0)$  ha de ser 0 ó  $\infty$ . Pero de (A 3) deducimos que existe una función  $\varphi \geq 0$  con  $\mu_0(\varphi) < \infty$  y haciendo nuevamente uso de la parte a) de esta proposición resulta que  $\mu_0(0) \neq \infty$ .

c) Si  $\alpha$  es un número natural se deduce fácilmente de (A 1) que

$$\begin{aligned} \mu_0(\alpha \varphi) &= \mu_0(\underbrace{\varphi + \dots + \varphi}_{(\alpha \text{ veces})}) \\ &= \underbrace{\mu_0(\varphi) + \dots + \mu_0(\varphi)}_{(\alpha \text{ veces})} = \alpha \mu_0(\varphi). \end{aligned}$$



Si  $\alpha$  es un número racional positivo de la forma  $\alpha = p/q$  con  $p$  y  $q$  naturales se tiene

$$\begin{aligned} p \mu_0(\varphi) &= \mu_0(p\varphi) = \mu_0\left(q \cdot \frac{p}{q} \varphi\right) \\ &= q \mu_0(p/q \varphi) \end{aligned}$$

de donde

$$\mu_0\left(\frac{p}{q} \varphi\right) = \frac{p}{q} \mu_0(\varphi).$$

Finalmente si  $\alpha$  es un número real cualquiera no negativo y

$$\frac{m}{n} \leq \alpha < \frac{m+1}{n} \quad (m, n \in \mathbb{N})$$

por la parte a) de esta proposición tenemos

$$\mu_0\left(\frac{m}{n} \varphi\right) \leq \mu_0(\alpha \varphi) \leq \mu_0\left(\frac{m+1}{n} \varphi\right)$$

y por lo visto en el caso de  $\alpha$  racional resulta

$$\frac{m}{n} \mu_0(\varphi) \leq \mu_0(\alpha \varphi) \leq \frac{m+1}{n} \mu_0(\varphi)$$

de donde

$$\mu_0(\alpha \varphi) = \alpha \mu_0(\varphi).$$

d) Si para cada  $n$  natural llamamos  $\varphi'_n = \sum_{i=1}^n \varphi_i$ , es fácil ver que la sucesión  $\{\varphi'_n\}_{n=1}^\infty$ , es filtrante ( $\leq$ ) y está formada por funciones semi-continuas inferiormente no negativas, siendo además  $\varphi = \sup \{\varphi'_n\}$ . Entonces de (A 2) deducimos

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{\mu_0(\varphi'_n)\}$$

y como, evidentemente,

$$\mu_0(\varphi'_n) = \sum_{i=1}^n \mu_0(\varphi_i)$$

resulta finalmente

$$\mu_0(\varphi) = \sup \left\{ \sum_{i=1}^n \mu_0(\varphi_i) \right\} = \sum_{n=1}^\infty \mu_0(\varphi_n)$$

ya que  $\mu_0(\varphi_n) \geq 0$  para todo  $n$ .

DEFINICIÓN 1. — Para cada función  $f$  real no negativa sobre  $E$  definimos

$$(1) \quad \mu^*: \quad \mu^*(f) = \inf \{ \mu_0(\varphi) \mid f \leq \varphi \in \Phi_0 \}.$$

DEFINICIÓN 2. — Para cada parte  $A$  de  $E$ , definimos

$$(2) \quad \mu^*: \quad \mu^*(A) = \mu^*(\chi_A),$$

donde  $\chi_A$  es la función característica de  $A$ .

PROPOSICIÓN 2. — El funcional  $\mu^*$  de la definición 1 verifica la condición

$$(3) \quad \mu^*\left(\sum_{n=1}^\infty f_n\right) \leq \sum_{n=1}^\infty \mu^*(f_n)$$

para toda sucesión  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  de funciones reales no negativas sobre  $E$ .



DEMOSTRACIÓN. — Sea  $f = \sum_{n=1}^{\infty} f_n$  y un número cualquiera  $\varepsilon > 0$  por la definición 1 para cada  $n$  natural, existe una función  $\varphi_n$  semi-continua inferiormente no negativa tal que  $\varphi_n \geq f_n$  y

$$\mu_0(\varphi_n) \leq \mu^*(f_n) + \frac{\varepsilon}{2^n}.$$

Si  $\varphi = \sum \varphi_n$ , según la parte d) de la proposición 1 se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \mu^*(f_n) + \varepsilon &\geq \sum_{n=1}^{\infty} \mu_0(\varphi_n) \\ &= \mu_0(\varphi) \geq \mu^*(f) \end{aligned}$$

pues  $f \leq \varphi$ . De la arbitrariedad de  $\varepsilon$  deducimos la proposición.

DEFINICIÓN 3. — Una función real de conjunto  $\mu^*$  definida sobre las partes de un espacio topológico  $E$  se llama localmente finita cuando para cualquier punto  $x \in E$  existe un entorno  $V$  de  $x$  tal que  $\mu^*(V) < +\infty$ .

TEOREMA 1. — La función  $\mu^*$  de la definición 2 es una medida exterior localmente finita sobre  $E$ .

DEMOSTRACIÓN. — a)  $\mu^*(\emptyset) = 0$ . Es inmediato por ser  $\mu_0(0) = 0$ .

b)  $\mu^*$  es no decreciente, como se deduce fácilmente por serlo  $\mu_0$ .

c)  $\mu^*\left(\bigcup_{n=1}^{\infty} A_n\right) \leq \sum_{n=1}^{\infty} \mu^*(A_n)$  para toda sucesión  $\{A_n\}_{n=1}^{\infty}$  de partes de  $E$ . En efecto, si hacemos  $A = \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n$ , tenemos por la definición 2

$$\begin{aligned} \mu^*(A) &= \mu^*(\chi_A) \leq \mu^*\left(\sum_{n=1}^{\infty} \chi_{A_n}\right) \\ &\leq \sum_{n=1}^{\infty} \mu^*(\chi_{A_n}) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu^*(A_n) \end{aligned}$$

ya que  $\chi_A \leq \sum_{n=1}^{\infty} \chi_{A_n}$ .

d)  $\mu^*$  es localmente finita. Pues si  $x \in E$ , por (A 3) existe una función  $\varphi \in \Phi_0$  tal que  $\varphi(x) > 0$  y  $\mu_0(\varphi) < \infty$ . Entonces si  $\varepsilon$  es un número real positivo menor que  $\varphi(x)$ , el conjunto

$$G = \{y \in E \mid \varphi(y) > \varepsilon\}$$

es un entorno abierto de  $x$  y la función característica  $\chi_G$  es semi-continua inferiormente y verifica la condición  $\chi_G < \frac{\varphi}{\varepsilon}$ . En consecuencia tenemos

$$\begin{aligned} \mu^*(G) &= \mu_0(\chi_G) \leq \mu_0\left(\frac{\varphi}{\varepsilon}\right) \\ &= \frac{\mu_0(\varphi)}{\varepsilon} < \infty \end{aligned}$$

lo que prueba nuestra afirmación.

PROPOSICIÓN 3. — Sean  $\varphi_1, \varphi_2$  funciones semi-continuas inferiormente no negativas,  $\varphi_1 \geq \varphi_2$  y  $\mu_0(\varphi_2) < \infty$ , entonces

$$(4) \quad \mu^*(\varphi_1 - \varphi_2) = \mu_0(\varphi_1) - \mu_0(\varphi_2)^{(1)}$$

(1) En lo que sigue a la diferencia entre dos funciones le asignaremos el valor 0 en los puntos donde ambas valgan  $+\infty$ .



DEMOSTRACIÓN. — En primer lugar es evidente que

$$(5) \quad \mu^* (\varphi_1 - \varphi_2) \geq \mu_0 (\varphi_1) - \mu_0 (\varphi_2),$$

ya que al ser  $\varphi_1 = (\varphi_1 - \varphi_2) + \varphi_2$ , se tiene por la proposición 2

$$\mu_0 (\varphi_1) \leq \mu^* (\varphi_1 - \varphi_2) + \mu_0 (\varphi_2)$$

y como  $\mu_0 (\varphi_2) < \infty$  resulta (5).

Para probar la desigualdad opuesta consideremos el conjunto

$$\Phi_I = \{ \varphi_i \in \Phi_0 \mid \varphi_i \leq \psi_i \leq \varphi_2 \} \quad (I = \cup \{i\})$$

donde las  $\psi_i$  son las funciones semi-continuas superiormente no negativas menores o iguales que  $\varphi_2$ .

Notemos que este conjunto es no vacío (pues la función nula  $0 \in \Phi_I$ ) y además filtrante ( $\leq$ ) ya que si  $\varphi_i, \varphi_j \in \Phi_I$  de forma que

$$\varphi_i \leq \psi_i \leq \varphi_2 \quad \text{y} \quad \varphi_j \leq \psi_j \leq \varphi_2$$

se verifica

$$\sup \{ \varphi_i, \varphi_j \} \leq \sup \{ \psi_i, \psi_j \} \leq \varphi_2$$

y como el supremo de dos funciones semi-continuas inferiormente (superiormente) es también semi-continua inferiormente (superiormente) se tiene

$$\sup \{ \varphi_i, \varphi_j \} \in \Phi_I$$

Vamos ahora a probar que  $\varphi_2 = \sup \{ \varphi_i \mid i \in I \}$ . Desde luego  $\varphi_2 \geq \sup \{ \varphi_i \mid i \in I \}$ . Para ver la desigualdad opuesta bastará demostrar que si  $\varphi_2(x) > 0$  y  $\lambda$  es un número real positivo menor que  $\varphi_2(x)$ , existe una función semi-continua inferiormente  $\varphi_1 \in \Phi_I$  tal que  $\varphi_1(x) = \lambda$ .

Para ello formamos el conjunto

$$G = \{ y \mid \varphi_2(y) > \lambda \}$$

que es un entorno abierto de  $x$  por ser  $\varphi_2$  semi-continua inferiormente. Por la regularidad de  $E$  existe un entorno cerrado  $F$  de  $x$  contenido en  $G$ . Evidentemente  $\psi = \lambda \chi_F$  es una función semi-continua superiormente y menor o igual que  $\varphi_2$ . Análogamente, si  $G'$  es el interior  $F^\circ$  de  $F$ , la función  $\varphi = \lambda \chi_{G'}$  es semi-continua inferiormente y menor o igual que  $\psi$ , es decir  $\varphi \in \Phi_I$ , siendo por lo tanto una de las funciones  $\varphi_i$  ( $i \in I$ ). Como por otra parte  $x \in G'$  ( $= F^\circ$ ), resulta  $\varphi_i(x) = \varphi(x) = \lambda$ . Por lo tanto

$$\varphi_2 = \sup \{ \varphi_i \mid i \in I \}$$

y según (A 2) resulta

$$(6) \quad \mu_0 (\varphi_2) = \sup \{ \mu_0 (\varphi_i) \mid i \in I \}$$

Finalmente, como para cada  $i \in I$  la función  $\varphi_i - \psi_i$  es semi-continua inferiormente y, evidentemente

$$\varphi_i \geq \varphi_i + (\varphi_1 - \psi_i) \quad (\varphi_i \leq \psi_i)$$

tenemos por (A 1) y la parte a) de la proposición 1

$$\begin{aligned} \mu_0 (\varphi_1) &\geq \mu_0 (\varphi_i) + \mu_0 (\varphi_1 - \psi_i) \\ &\geq \mu_0 (\varphi_i) + \mu^* (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (\psi_i \leq \varphi_2) \end{aligned}$$

de donde según (6) se deduce

$$\mu_0 (\varphi_1) \geq \mu_0 (\varphi_2) + \mu^* (\varphi_1 - \varphi_2)$$



y por ser  $\mu_0(\varphi_2) < \infty$ , se tiene

$$\mu^*(\varphi_1 - \varphi_2) \leq \mu_0(\varphi_1) - \mu_0(\varphi_2)$$

que unido con (5) demuestra la proposición.

PROPOSICIÓN 4. — Sean  $f, g$  funciones no negativas sobre  $E$ ,  $g_1 = \inf \{f, g\}$ ,  $g_2 = g - g_1 = (g - f)^+$  y sea  $g'_2$  cualquier función no negativa que verifique  $g'_2 + g_1 = g^{(1)}$ . Entonces si

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

también se tiene

$$(7) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g'_2).$$

DEMOSTRACIÓN. — Si  $h$  es la función definida por

$$h(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } g_1(x) < \infty \\ \infty & \text{si } g_1(x) = \infty \end{cases}$$

se tiene, evidentemente, para todo  $n$  natural

$$g_1 \geq n h \quad \text{y} \quad \mu^*(h) \leq \frac{1}{n} \mu^*(g_1).$$

Por tanto, si  $\mu^*(g_1) < \infty$ , se deduce que  $\mu^*(h) = 0$  y como, evidentemente,

$$g_2 \leq g'_2 \leq g_2 + h$$

se verifica

$$\mu^*(g_2) \leq \mu^*(g'_2) \leq \mu^*(g_2) + \mu^*(h)$$

y por consiguiente  $\mu^*(g'_2) = \mu^*(g_2)$ . Así queda probado (7) cuando  $\mu^*(g_1) < \infty$ . Si  $\mu^*(g_1) = \infty$ , la igualdad (7) es inmediata.

DEFINICIÓN 4. — Una función  $f$  no negativa sobre  $E$  se dice  $\mu^*$  medible (o medible, si no hay confusión con otras medidas) cuando para toda función  $g$  no negativa se verifica

$$(8) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con  $g_1 = \inf \{f, g\}$  y  $g_2 = g - g_1$ .

OBSERVACIÓN 1. — Según la proposición 4 esta condición equivale a que se verifique (8) para  $g_1 = \inf \{f, g\}$  y cualquier función  $g_2 \geq 0$  tal que  $g_1 + g_2 = g$ .

PROPOSICIÓN 5. — Una función  $f \geq 0$  sobre  $E$  es medible si y sólo si para toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa se verifica

$$(9) \quad \mu^*(\varphi) \leq \mu^*(h_1) + \mu^*(h_2)$$

con  $h_1 = \inf \{f, \varphi\}$  y  $h_2 = \varphi - h_1$ .

DEMOSTRACIÓN. — Vamos a probar la suficiencia de la condición, pues es evidente su necesidad. Si  $g$  es cualquier función no negativa y  $\varphi$  una función semi-continua inferiormente no negativa mayor o igual que  $g$  y

$$\begin{aligned} g_1 &= \inf \{f, g\}, & g_2 &= g - g_1 \\ h_1 &= \inf \{f, \varphi\}, & h_2 &= \varphi - h_1 \end{aligned}$$

resulta

$$h_1 \geq g_1$$

(2) Evidentemente, si  $g_2(x) < \infty$  es  $g'_2(x) = g_2(x)$ .



y

$$h_2 = (\varphi - f)^+ \geq (g - f)^+ = g_2.$$

por consiguiente

$$\begin{aligned}\mu_0(\varphi) &\geq \mu^*(h_1) + \mu^*(h_2) \\ &\geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)\end{aligned}$$

en donde tomando el ínfimo de  $\mu_0(\varphi)$ , cuando  $\varphi$  varía dentro de las condiciones exigidas obtenemos la desigualdad (8)

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

que nos expresa que  $f$  es medible.

**COROLARIO.** — Toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa es medible.

**DEMOSTRACIÓN.** — Es consecuencia de las proposiciones 3 y 5 y del hecho de que el ínfimo de dos funciones semi-continuas inferiormente también lo es.

**PROPOSICIÓN 6.** — Si  $f$  es una función medible y  $\alpha$  un número no negativo, la función  $\alpha f$  también es medible.

**DEMOSTRACIÓN.** — Si  $\alpha = 0$  la afirmación es inmediata. Sea pues cualquier  $\alpha > 0$ . Por ser  $f$  medible, para cualquier función  $g$  no negativa se tiene

$$\mu^*\left(\frac{g}{\alpha}\right) \geq \mu^*(g_1^*) + \mu^*(g_2^*)$$

$$\text{con } g_1^* = \inf \left\{ f, \frac{g}{\alpha} \right\} \quad \text{y} \quad g_2^* = \left( \frac{g}{\alpha} - f \right)^+.$$

Aplicando ahora la proposición 1 c resulta

$$\begin{aligned}\mu^*(g) &= \alpha \mu^*\left(\frac{g}{\alpha}\right) \geq \mu^*(\alpha g_1^*) + \mu^*(\alpha g_2^*) \\ &= \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)\end{aligned}$$

con

$$g_1 = \alpha g_1^* = \inf \{ \alpha f, g \}$$

y

$$g_2 = \alpha g_2^* = (g - \alpha f)^+$$

y de aquí se deduce que  $\alpha f$  es medible.

**TEOREMA 2.** — Si  $f_1$  y  $f_2$  son funciones medibles, también son medibles las funciones  $f_1 + f_2$  e  $\inf \{ f_1, f_2 \}$ .

**DEMOSTRACIÓN.** — a)  $f_1 + f_2$  es medible: Según la definición 4 bastará probar que si  $g$  es una función no negativa se verifica (8):

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con

$$g_1 = \inf \{ f_1 + f_2, g \}$$

y

$$g_2 = (g - f_1 - f_2)^+.$$

como  $f_1$  es una función medible, se tiene

$$(10) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1') + \mu^*(g_2')$$

con

$$g_1' = \inf \{ f_1, g \} \quad \text{y} \quad g_2' = (g - f_1)^+$$



Igualmente por ser la función  $f_2$  medible tenemos

$$(11) \quad \mu^*(g_2') \geq \mu^*(g_1'') + \mu^*(g_2'')$$

con

$$g_1'' = \inf \{f_2, g_2'\} \quad \text{y} \quad g_2'' = (g_2' - f_2)^+.$$

Ahora bien, como

$$(12) \quad g_1' + g_1'' = g_1 \quad \text{y} \quad g_2'' = g_2$$

resulta de (10) (11) y (12)

$$(8) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2).$$

b)  $\inf \{f_1, f_2\}$  es medible: Bastará probar que si  $g$  es una función real no negativa se verifica

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con

$$g_1 = \inf \{f_1, f_2, g\}$$

y

$$g_2 = [g - \inf \{f_1, f_2\}]^+.$$

Razonando análogamente al apartado a) de este teorema, por ser  $f_1$  una función medible se obtiene

$$(13) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1') + \mu^*(g_2')$$

con

$$g_1' = \inf \{f_1, g\} \quad \text{y} \quad g_2' = (g - f_1)^+$$

y por ser  $f_2$  medible tendremos

$$(14) \quad \mu^*(g_1') \geq \mu^*(g_1'') + \mu^*(g_2'')$$

con

$$g_1'' = \inf \{f_2, g_1'\} \quad \text{y} \quad g_2'' = (g_1' - f_2)^+.$$

Ahora bien, como

$$(15) \quad g_1'' = g_1 \quad \text{y} \quad g_2'' + g_2' = g_2$$

de (13), (14) y (15) obtenemos finalmente

$$(8) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2).$$

PROPOSICIÓN 7. — Sea  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  una sucesión no decreciente de funciones medibles no negativas y  $f_0 = \lim f_n$ . Si  $g$  es una función no negativa y  $g_0 = \inf \{f_0, g\}$  se tiene  $\lim_n \mu^*(g_n)$  para  $g_n = \inf \{f_n, g\}$  y cada  $n$  natural.

DEMOSTRACIÓN. — Es fácil probar que  $\{g_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión no decreciente con  $g_0 = \lim g_n$  y, por tanto,

$$\mu^*(g_0) \geq \lim \mu^*(g_n)$$

Para demostrar la desigualdad opuesta notemos que por ser  $f_{n-1}$  ( $n > 1$ ) medible se verifica

$$\mu^*(g_n) = \mu^*(g_{n-1}) + \mu^*(g_n - g_{n-1}) \quad (n > 1)$$

y de aquí

$$\mu^*(g_n) \geq \sum_{k=2}^n \mu^*(g_k - g_{k-1}) + \mu^*(g_1)$$



y

$$\begin{aligned}
 \lim_n \mu^*(g_n) &\geq \lim_n \sum_{k=2}^n \mu^*(g_k - g_{k-1}) + \mu^*(g_1) \\
 &= \sum_{k=2}^{\infty} \mu^*(g_k - g_{k-1}) + \mu^*(g_1) \\
 &\geq \left[ \sum_{k=2}^{\infty} (g_k - g_{k-1}) + (g_1) \right] \\
 &= \mu^*(\lim g_n) = \mu^*(g_o).
 \end{aligned}$$

PROPOSICIÓN 8. — Si  $\{f_n\}_1^{\infty}$  es una sucesión no decreciente de funciones medibles, la función  $f_o = \lim f_n$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Sea  $g$  una función real no negativa. Por ser medible cada función  $f_n$  se tiene:

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_n) + \mu^*(g - g_n)$$

con  $g_n = \inf \{f_n, g\}$ , entonces si  $g_o = \inf \{f_o, g\}$  se verifica  $g_o = \lim g_n \geq g_n$  para todo  $n$  y, por consiguiente

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_n) + \mu^*(g - g_o)$$

de donde tomando límites, por la proposición 7, resulta

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_o) + \mu^*(g - g_o)$$

que demuestra que  $f_o$  es medible.

PROPOSICIÓN 9. — Si  $f$  y  $\chi_A$  son funciones medibles, la función  $f \chi_A$  es también medible.

DEMOSTRACIÓN. — Para cada  $n$  natural definimos la función

$$f_n = \inf \{f, n \chi_A\}$$

que será medible por la proposición 6 y el teorema 2.

Ahora bien es inmediato que la sucesión  $\{f_n\}_1^{\infty}$  es no decreciente y además que

$$f \chi_A = \lim f_n$$

y por consiguiente de la proposición 8 deducimos que la función  $f \chi_A$  es medible.

PROPOSICIÓN 10. — Si  $f_1, f_2$  son funciones medibles con  $f_1 \geq f_2$  y  $\mu^*(f_2) < \infty$ , la función  $f_1 - f_2$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Para demostrar que  $f_1 - f_2$  es medible bastará probar que si  $g$  es una función real no negativa se verifica:

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con

$$g_1 = \inf \{f_1 - f_2, g\}$$

y

$$g_2 = [g - (f_1 - f_2)]^+$$

Por ser  $f_1$  medible se tiene

$$(16) \quad \mu^*(g + f_2) \geq \mu^*(g'_1) + \mu^*(g'_2)$$

con

$$g'_1 = \inf \{f_1, g + f_2\}$$



y

$$g'_2 = [(g + f_2) - f_1]^+$$

Sea ahora la función

$$g^*(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } f_2(x) < \infty \\ g(x) & \text{si } f_2(x) = \infty \end{cases}$$

que como es fácil ver verifica  $\mu^*(g^*) = 0$ , pues para cada  $n$  natural  $ng^* \leq f_2$  y  $\mu^*(f_2) < \infty$ . Como por otra parte  $g'_2 + g^* = g_2$ , se deduce de ello que  $\mu^*(g'_2) = \mu^*(g_2)$ . Además es evidente que  $g'_1 = g_1 + f_2$ . Entonces, sustituyendo estas igualdades en (16) obtenemos:

$$(17) \quad \begin{aligned} \mu^*(g) + \mu^*(f_2) &\geq \mu^*(g + f_2) \\ &\geq \mu^*(g_1 + f_2) + \mu^*(g_2). \end{aligned}$$

Por ser  $f_2$  medible se tiene

$$(18) \quad \mu^*(g_1 + f_2) \geq \mu^*(f_2) + \mu^*(g_1 - g_1^*)$$

con

$$g_1^*(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } f_2(x) < \infty \\ g_1(x) & \text{si } f_2(x) = \infty \end{cases}$$

y análogamente  $\mu^*(g_1) = \mu^*(g_1 - g_1^*)$ , puesto que como antes  $\mu^*(g_1^*) = 0$ . Sustituyendo ahora (18) en (17) obtenemos

$$(8) \quad \mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

pues  $\mu^*(f_2) < \infty$ .

TEOREMA 3. — Si  $f_1, f_2$  son funciones medibles con  $f_1 \geq f_2$ , la función  $f_1 - f_2$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Por la proposición 5 hasta probar que si  $\varphi$  es una función semi-continua inferiormente se tiene

$$(9) \quad \mu_0(\varphi) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con

$$g_1 = \inf \{f_1 - f_2, \varphi\}$$

y

$$g_2 = [\varphi - (f_1 - f_2)]^+$$

para demostrar que  $f_1 - f_2$  es función medible. Además es fácil ver que podemos suponer  $\mu_0(\varphi) < \infty$ .

Sean las funciones

$$f'_n = \inf \{n\varphi, f_1\}$$

y

$$h_n = (f'_n - f_2)^+ = f'_n - \inf \{f'_n, f_2\}$$

para cada  $n$  natural. Por el corolario de la proposición 5 y el teorema 2 cada  $f'_n$  es medible y  $\mu^*(f'_n) < \infty$  pues  $\mu_0(\varphi) < \infty$ . Como por la proposición 10, las funciones  $h_n$  son medibles, según la proposición 8,  $h_0 = \lim h_n$  será también medible. Por lo tanto

$$\mu_0(\varphi) \geq \mu^*(g'_1) + \mu^*(g'_2)$$

con

$$g'_1 = \inf \{h_0, \varphi\}$$

y

$$g'_2 = (\varphi - h_0)^+$$

puesto que  $h_0(x) = f_1(x) - f_2(x)$  si  $\varphi(x) \neq 0$ .



Como por otra parte  $g'_1 = g_1$  y  $g'_2 = g_2$  obtenemos finalmente

$$(9) \quad \mu_0(\varphi) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2).$$

PROPOSICIÓN 11. — Si  $f_1, f_2$  son funciones medibles la función  $(f_1 - f_2)^+$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Es consecuencia de los teoremas 2 y 3 por ser

$$(f_1 - f_2)^+ = f_1 - \inf \{f_1, f_2\}$$

PROPOSICIÓN 12. — Si  $f_1, f_2$  son funciones medibles la función  $\sup \{f_1, f_2\}$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — En efecto, como

$$\sup \{f_1, f_2\} = f_1 + (f_2 - f_1)^+$$

por el teorema 2 y la proposición 11 dicha función es medible.

TEOREMA 4. — Si  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión de funciones medibles, la función  $f_0 = \sup \{f_n\}$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Si  $g_n = \sup \{f_k \mid k \leq n\}$  es evidente que la sucesión  $\{g_n\}_{n=1}^\infty$  es no decreciente y que  $f_0 = \lim g_n$ . Como por la proposición 12 cada  $g_n$  es medible, de la proposición 8 resulta que  $f_0$  también lo es.

PROPOSICIÓN 13. — Si  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión no creciente de funciones medibles, la función  $f_0 = \lim f_n$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Sea  $f_1 < \infty$ , es decir  $f_1(x) < \infty$  para cada  $x$ . Entonces por el teorema 3 la función  $f'_n = f_1 - f_n$  es medible para cada  $n$  natural y es evidente que la sucesión  $\{f'_n\}_{n=1}^\infty$  es no decreciente. Entonces, según la proposición 8, la función  $f'_0 = \lim f'_n$  es medible y por el mismo teorema 3,  $f_0 = f_1 - f'_0$  también lo será.

Por otra parte, para cada par de números naturales  $n, k$  sea la función

$$f_{nk} = \inf \{f_n, k\}$$

que será medible según el teorema 2, por serlo la función constante  $k$ .

Para cada  $k$ , la sucesión  $\{f_{nk}\}_{n=1}^\infty$  es no creciente y  $f_{1k}$  finita. Entonces por la primera parte de la demostración se sigue que la función

$$f_{0k} = \inf \{f_0, k\} = \lim_n f_{nk}$$

es medible.

Ahora bien, como evidentemente la sucesión  $\{f_{0k}\}_{k=1}^\infty$  es no decreciente se deduce de la proposición 8 que

$$f_0 = \lim_k \inf \{f_0, k\} = \lim_k f_{0k}$$

es también medible.

TEOREMA 5. — Sea  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  una sucesión de funciones medibles, entonces la función  $f_0 = \inf \{f_n\}$  también es medible.

DEMOSTRACIÓN. — Si  $g_n = \inf \{f_k \mid k \leq n\}$ , es evidente que la sucesión  $\{g_n\}_{n=1}^\infty$  es no decreciente y que  $f_0 = \lim g_n$ . Como por el teorema 2 cada  $g_n$  es medible, de la proposición 13 resulta que  $f_0$  también lo es.

COROLARIO 1. — Si  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión de funciones medibles, entonces

$$\lim_n f_n \text{ y } \overline{\lim}_n f_n$$

son también medibles.



DEMOSTRACIÓN. — Basta tener en cuenta que

$$\lim_n f_n = \sup_n \inf_{k \geq n} f_k$$

y

$$\overline{\lim}_n f_n = \inf_n \sup_{k \geq n} f_k$$

COROLARIO 2. — Si  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es una sucesión de funciones medibles y  $f_0 = \lim f_n$ , entonces  $f_0$  es medible.

PROPOSICIÓN 14. — Sea  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  una sucesión de funciones medibles y  $f = \lim_n f_n$ , entonces

$$(19) \quad \mu^*(f) \leq \lim_n \mu^*(f_n)$$

DEMOSTRACIÓN. — Por el teorema 5 la función

$$f'_n = \inf \{f_k \mid k \geq n\}$$

es medible para cada  $n$ . Como la sucesión  $\{f'_n\}_{n=1}^\infty$  es no decreciente, por la proposición 7 obtenemos

$$\mu^*(f) = \lim_n \mu^*(f'_n)$$

si se toma  $g = \infty$ .

Ahora bien, como  $f'_n \leq f_n$  resulta

$$\mu^*(f) = \lim_n \mu^*(f'_n) \leq \lim_n \mu^*(f_n),$$

PROPOSICIÓN 15. — Si  $f$  es una función no negativa, existe una función  $h$  medible  $\geq f$  y tal que  $\mu^*(h) = \mu^*(f)$ .

DEMOSTRACIÓN. — Por la definición 1 para cada  $n$  natural existe una función  $\varphi_n$  semi-continua inferiormente que verifica

$$\varphi_n \geq f \quad \text{y} \quad \mu_0(\varphi_n) \leq \mu^*(f) + \frac{1}{n}.$$

Por ser medible cada  $\varphi_n$  semi-continua inferiormente y por el teorema 5, la función  $h = \inf \{\varphi_n\}$  es igualmente medible. Como  $f \leq h \leq \varphi_n$  para cada  $n$ , es evidente que  $\mu^*(h) = \mu^*(f)$ .

TEOREMA 6. — Sea  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  una sucesión de funciones no negativas y  $f = \lim f_n$ , entonces

$$(20) \quad \mu^*(f) \leq \lim_n \mu^*(f_n).$$

DEMOSTRACIÓN. — Por la proposición 15 para cada  $n$  natural existe una función  $h_n$  medible tal que

$$h_n \geq f_n \quad \text{y} \quad \mu^*(h_n) = \mu^*(f_n).$$

Si  $h = \lim_n h_n$  se tiene  $f \leq h$  y según la proposición 14 obtenemos:

$$\begin{aligned} \mu^*(f) &\leq \mu^*(h) \leq \lim_n \mu^*(h_n) \\ &= \lim_n \mu^*(f_n). \end{aligned}$$



COROLARIO. — Si  $\{f_n\}_{n=1}^{\infty}$  es una sucesión no decreciente de funciones no negativas y  $f = \lim f_n$ , se tiene

$$(21) \quad \mu^*(f) = \lim_n \mu^*(f_n).$$

DEMOSTRACIÓN. — Por el teorema 6

$$\mu^*(f) \leq \lim_n \mu^*(f_n) = \lim_n \mu^*(f_n)$$

pues  $\lim_n f_n = f$ .

Por otra parte la desigualdad opuesta es evidente por ser  $f \geq f_n$  para cada  $n$ .

TEOREMA 7. — Una condición necesaria y suficiente para que una función sea medible es que si  $\varphi^*$  es una función semi-continua inferiormente que toma un número finito de valores se verifique

$$(22) \quad \mu_0(\varphi^*) \geq \mu^*(g_1^*) + \mu^*(g_2^*)$$

con

$$g_1^* = \inf \{f, \varphi^*\}$$

y

$$g_2^* = (\varphi^* - f)^+$$

DEMOSTRACIÓN. — Es evidente que la condición es necesaria. Para probar su suficiencia basta demostrar según la proposición 5 que si  $\varphi$  es una función semi-continua inferiormente se tiene

$$(9) \quad \mu_0(\varphi) \geq \mu^*(g_1^*) + \mu^*(g_2^*)$$

con

$$g_1 = \inf \{f, \varphi\} \quad \text{y} \quad g_2 = (\varphi - f)^+.$$

En efecto, definimos para cada  $n$  natural los siguientes conjuntos

$$E_n^k = \left\{ x \mid \frac{k-1}{2^n} < \varphi(x) \leq \frac{k}{2^n} \right\} \quad (k = 1, 2, \dots, N-1)$$

$$E_n^N = \{ x \mid \varphi(x) > n \}$$

con  $N = 2^n \cdot n + 1$ . Entonces los conjuntos

$$G_h = \bigcup_{k \geq h} E_n^k = \left\{ x \mid \varphi(x) > \frac{h-1}{2^n} \right\}$$

son abiertos por ser  $\varphi$  una función semi-continua inferiormente.

Sea ahora la función

$$\varphi_n = \sum_{k=1}^N \frac{k-1}{2^n} \varphi_n^k$$

donde  $\varphi_n^k$  es la función característica de  $E_n^k$  y probemos que dicha función es semi-continua inferiormente. Para ello basta demostrar que el conjunto  $\{x \mid \varphi_n(x) > \alpha\}$  es abierto para cualquier  $\alpha$ .

Desde luego para  $\alpha < 0$  y  $\alpha > n$  dicho conjunto es abierto por ser igual  $E$  y  $\emptyset$  respectivamente. Si  $0 \leq \alpha < n$ , existe un entero  $k$  ( $1 \leq k \leq N-1$ ) tal que

$$\frac{k-1}{2^n} \leq \alpha < \frac{k}{2^n}$$



y entonces

$$\{x \mid \varphi_n(x) > \alpha\} = G_{k+1}$$

es abierto.

La sucesión de funciones  $\{\varphi_n\}_{n=1}^{\infty}$  es no decreciente y, evidentemente,  $\varphi = \lim \varphi_n$ . Como además  $\varphi_n$  toma un número finito de valores por la condición (22) se tiene

$$\mu^*(\varphi_n) \leq \mu^*(g_{1n}) + \mu^*(g_{2n})$$

con

$$g_{1n} = \inf \{f, \varphi_n\} \quad y \quad g_{2n} = (\varphi_n - f)^+$$

Como  $\varphi = \lim \varphi_n$ , también

$$g_1 = \inf \{f, \varphi\} = \lim g_{1n}$$

y

$$g_2 = (\varphi - f)^+ = \lim g_{2n}$$

y al ser las sucesiones  $\{g_{1n}\}_{n=1}^{\infty}$ ,  $\{g_{2n}\}_{n=1}^{\infty}$ , no decrecientes por el corolario del teorema 6 obtenemos:

$$(9) \quad \mu_0(\varphi) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2).$$

Recordemos que un conjunto  $A$  se dice  $\mu^*$ -medible (o medible) según Caratheodory cuando para cualquier conjunto  $X$  de  $E$  se tiene:

$$(23) \quad \mu^*(X) \geq \mu^*(X \cap A) + \mu^*(X - A).$$

En lo que sigue al decir conjuntos medibles nos referiremos a los que verifican esta condición.

TEOREMA 8. — El conjunto  $A$  es medible si y sólo si su función característica  $\chi_A$  es medible (en el sentido de la definición 4).

DEMOSTRACIÓN. — Si  $\chi_A$  es medible y  $X$  una parte de  $E$  se tiene

$$\mu^*(\chi_X) \geq \mu^*(\chi_{X \cap A}) + \mu^*(\chi_{X - A})$$

y por la definición 2

$$(23) \quad \mu^*(X) \geq \mu^*(X \cap A) + \mu^*(X - A)$$

de donde resulta que  $A$  es medible.

Si suponemos ahora que  $A$  es medible para probar que  $\chi_A$  es medible (según la definición 4) bastará demostrar, de acuerdo con el teorema 7, que si  $g$  es una función semicontinua inferiormente que toma un número finito de valores se verifica

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

con

$$g_1 = \inf \{\chi_A, g\} \quad y \quad g_2 = (g - \chi_A)^+.$$

En primer lugar es fácil ver que en dicho caso  $g$  se puede expresar de la manera siguiente:

$$g = \sum_{i=1}^n \alpha_i \chi_{A_i}$$

donde los  $\alpha_i$  son los valores de  $f$  y

$$A_i = \{x \mid f \alpha_i(x) = \alpha_i\}$$

Si probamos que para cada  $f_i = \alpha_i \chi_{A_i}$  se verifica

$$(24) \quad \mu^*(f_i) \geq \mu^*(f_{i1}) + \mu^*(f_{i2})$$

con

$$f_{i1} = \inf \{\chi_A, f_i\} \quad y \quad f_{i2} = (f_i - \chi_A)^+$$



y tenemos presente que

$$\sum_1^n f_{i1} = g_1 \quad \text{y} \quad \sum_1^n f_{i2} = g_2$$

por ser los  $A_i$  disjuntos, y que

$$\sum_1^n \mu^*(f_i) = \mu^*\left(\sum_1^n f_i\right) = \mu^*(g)$$

por ser cada  $f_i$  medible, sumando las  $n$  desigualdades (24) tendremos:

$$\mu^*(g) \geq \mu^*(g_1) + \mu^*(g_2)$$

Para demostrar la desigualdad (24) consideremos los conjuntos

$$H_1 = A_i \cap A \quad \text{y} \quad H_2 = A_i - A$$

y las funciones

$$h_j = \chi_{H_j} \quad \text{y} \quad h'_j = \alpha_i h_j \quad (j = 1, 2)$$

que como es fácil ver verifican

$$\chi_{A_i} = h_1 + h_2$$

y

$$f_i = h'_1 + h'_2$$

Por ser  $\chi_A$  medible se tiene

$$\mu^*(\chi_{A_i}) = \mu^*(h_1 + h_2) \geq \mu^*(h_1) + \mu^*(h_2)$$

y de aquí

$$\begin{aligned} \mu^*(f_i) &= \mu^*(h'_1 + h'_2) = \alpha_i \mu^*(h_1 + h_2) \\ &\geq \alpha_i [\mu^*(h_1) + \mu^*(h_2)]. \end{aligned}$$

Sea ahora  $\alpha_i \geq 1$ , entonces  $h_1 = f_{i1}$  y, por consiguiente,

$$\begin{aligned} \mu^*(f_i) &\geq \mu^*(h_1) + (\alpha_i - 1) \mu^*(h_1) + \alpha_i \mu^*(h_2) \\ &\geq \mu^*(h_1) + \mu^*[(\alpha_i - 1) h_1 + \alpha_i h_2] \\ &= \mu^*(f_{i1}) + \mu^*(f_{i2}) \end{aligned}$$

puesto que  $(\alpha_i - 1) h_1 + \alpha_i h_2 = f_{i2}$ .

Si  $\alpha_i < 1$ , será  $h'_1 = f_{i1}$  y ahora

$$\begin{aligned} \mu^*(f_i) &\geq \alpha_i [\mu^*(h_1) + \mu^*(h_2)] \\ &\geq \mu^*(h'_1) + \mu^*(h'_2) \\ &= \mu^*(f_{i1}) + \mu^*(f_{i2}) \end{aligned}$$

quedando probada en ambos casos la desigualdad

**TEOREMA 9.** — Una función es medible, si y sólo si el conjunto  $A = \{x \mid f(x) > \alpha\}$  es medible para todo  $\alpha$  real.

**DEMOSTRACIÓN.** — Supongamos en primer lugar que la función  $f$  es medible. Entonces para demostrar que el conjunto  $A$  es medible, bastará probar según el teorema 8, que la función  $\chi_A$  es medible. Es fácil ver que para cada  $n$  natural la función

$$f_n = n(f - \alpha)^+$$

es medible y que la sucesión  $\{f_n\}_1^\infty$ , es no decreciente y por lo tanto según la proposición 8 la función

$$f_0(x) = \lim f_n(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x \in A \\ 0 & \text{si } x \notin A \end{cases}$$



también es medible. Entonces por el teorema 2 resulta que la función

$$\chi_A = \inf \{ f_0, 1 \}$$

es medible.

Sea ahora el conjunto  $A$  medible para cualquier  $\alpha$ . Para cada  $n$  natural definamos los siguientes conjuntos

$$E_n^k = \left\{ x \mid \frac{k-1}{2^n} < f(x) \leq \frac{k}{2^n} \right\} \quad (k = 1, 2, \dots, N-1)$$

y

$$E_n^N = \{ x \mid f(x) > n \}$$

con  $N = 2^n \cdot n + 1$ .

Como por hipótesis el conjunto

$$A_h = \bigcup_{k \geq h} E_n^k = \left\{ x \mid f(x) > \frac{h-1}{2^n} \right\}$$

es medible, si  $f_n^k$  es la función característica de  $E_n^k$ , por los teoremas 8, 3 y 2 y la proposición 6 se deduce que las tres funciones

$$\chi_{A_h}, f_n^k = \chi_{A_k} - \chi_{A_{k+1}} \quad \text{y} \quad f_n = \sum_{k=1}^n \frac{k-1}{2^n} f_n^k$$

son medibles.

Finalmente como la sucesión  $\{f_n\}_{n=1}^\infty$  es no decreciente, por la proposición 8 resulta que la función

$$f = \lim f_n$$

también es medible.

**COROLARIO.** — Una función  $f$  es medible en el sentido de la definición 4 si y sólo si lo es en el sentido ordinario (3).

**DEMOSTRACIÓN.** — Basta notar que el hecho de ser medible la función  $f$  en el sentido ordinario equivale a que el conjunto  $A = \{ x \mid f(x) > \alpha \}$  sea medible para todo  $\alpha$ .

(3) Según el sentido ordinario, una función  $f$  real definida sobre  $E$  es medible cuando la imagen recíproca de todo abierto en  $R$  es medible en  $E$ .



## CAPÍTULO II

## MEDIDAS EXTERIORES TOPOLOGICAS

DEFINICIÓN 5. — Se dice que una función real de conjunto  $\mu^*$  definida sobre las partes de un espacio topológico regular  $E$  es una medida exterior topológica cuando se verifican las condiciones siguientes:

1.  $\mu^*$  es medida exterior de Borel localmente finita, es decir,
  - a) la clase  $\mathcal{M}$  de los conjuntos  $\mu^*$ -medibles contiene a la clase  $B$  de los conjuntos de Borel de  $E$ .
  - b) para todo  $x \in E$ , existe un entorno  $V$  de  $x$  de medida  $\mu^*(V)$  finita.
2. Todo abierto  $G$  de medida finita es  $\mu^*$ -compacto, es decir, cualquiera que sea el cubrimiento abierto  $\mathcal{G}_0$  de  $A = G$  y el número  $\varepsilon > 0$  se puede encontrar un número finito de  $G_k \in \mathcal{G}_0$  ( $1 \leq k \leq n$ ) tal que

$$(25) \quad \mu^*(A - \bigcup_1^n G_k) < \varepsilon.$$

3. Si  $G$  es un abierto de medida infinita, para cada  $n$  natural, existe un abierto  $G_n \subset G$  tal que

$$n \leq \mu(G_n) < \infty$$

4. Si  $\mu^*(X) < \infty$ , existe un abierto  $G \supset X$  de medida finita, y un conjunto de Borel  $B \supset X$  tal que  $\mu^*(B) = \mu^*(X)$ .

TEOREMA 10. — La medida exterior de conjunto  $\mu^*$  de la definición 2 es una medida exterior topológica.

DEMOSTRACIÓN. — 1. En primer lugar,  $\mu^*$  es una medida exterior localmente finita como se probó en el teorema 1. Para demostrar que es una medida de Borel observemos que según el teorema 8 todo conjunto abierto en  $E$  es medible y por consiguiente también lo son los conjuntos de Borel.

2. Sea  $G$  un abierto de medida finita y  $\mathcal{G}_0$  un cubrimiento abierto de  $G$ , entonces la familia  $G_1$  de los conjuntos  $G_j$  ( $j \in J$ ) que son unión finita de conjuntos  $G_i \in \mathcal{G}_0$  ( $i \in I$ ) también es un cubrimiento abierto de  $G$ . Si para cada  $j \in J$  hacemos  $G_j'' = G_j \cap G$  es evidente que

$$\chi_G = \sup \{ \chi_{G_j''} \mid j \in J \}$$

y como el conjunto  $\{ \chi_{G_j''} \mid j \in J \}$  es filtrante ( $\leq$ ) tenemos por (A 2)

$$\begin{aligned} \mu^*(G) &= \mu^*(\chi_G) = \sup \{ \mu_0(\chi_{G_j''}) \mid j \in J \} \\ &= \sup \{ \mu(G_j'') \mid j \in J \}, \end{aligned}$$

Por lo tanto para cada  $\varepsilon > 0$  existe un  $j \in J$  tal que

$$\mu(G) \leq \mu(G_j'') + \varepsilon$$



de donde, por ser  $G_j'$  unión finita  $\cup G_i \in \mathcal{G}_0$  resulta

$$\begin{aligned}\mu(G - \cup G_j) &= \mu(G) - \mu(G \cap G_j') \\ &= \mu(G) - \mu(G_j'') < \varepsilon\end{aligned}$$

y por consiguiente,  $G$  es  $\mu^*$ -compacto.

3. Sea  $G$  un abierto de medida infinita. Entonces por ser  $\mu^*$  localmente finita, para cada  $x \in G$  existe un entorno abierto  $V_x \subset G$  de medida finita. Entonces la familia  $\mathcal{G}_0 = \{G_i \mid i \in I\}$  de los abiertos  $G_i$  que son unión finita de dichos entornos  $V_x$ , es también un cubrimiento abierto de  $G$ . Razonando la forma análoga que antes resulta

$$\mu(G) = \sup \{ \mu(G_i) \mid i \in I \} = \infty$$

y por consiguiente dado cualquier  $n$  natural existe un  $G_n \in \mathcal{G}_0$  tal que  $\mu(G_n) \geq n$  siendo por otra parte evidente que

$$\mu(G_n) < \infty \quad \text{y} \quad G_n \subset G.$$

4. Sea  $X \subset E$  y tal que  $\mu^*(X) < \infty$ , entonces según las definiciones 1 y 2 tenemos

$$\begin{aligned}\mu^*(X) &= \mu^*(\chi_X) \\ &= \inf \{ \mu_0(\varphi) \mid \chi_X \leq \varphi \in \Phi_0 \} < \infty\end{aligned}$$

y por lo tanto existe una función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa tal que  $\varphi \geq \chi_X$  y  $\mu_0(\varphi) < \infty$ .

Si  $\alpha$  es un número real mayor que 1, se ve fácilmente que la función  $\alpha\varphi$  también es semi-continua inferiormente,  $\geq \chi_X$  y además que  $\mu_0(\alpha\varphi) < \infty$ . Entonces el conjunto

$$G = \{ y \mid \alpha\varphi(y) > 1 \}$$

satisface las condiciones requeridas puesto que es abierto, contiene a  $X$  y es de medida finita por ser,  $\chi_G \leq \alpha\varphi$ .

Probemos ahora la segunda parte de 4. Si  $k = \mu^*(X) + 1$  para cada  $n$  natural existe una función semi-continua inferiormente no negativa  $\varphi_n \geq \chi_X$  tal que

$$\mu_0(\varphi_n) < \mu^*(\chi_X) + \frac{1}{n} \leq k.$$

Entonces

$$\begin{aligned}\mu_0 \left[ \left( 1 + \frac{1}{n} \right) \varphi_n \right] &= \mu_0(\varphi_n) + \frac{1}{n} \mu_0(\varphi_n) \\ &< \mu^*(\chi_X) + \frac{k+1}{n}.\end{aligned}$$

Como la función  $f_n = \left( 1 + \frac{1}{n} \right) \varphi_n$  es semi-continua inferiormente, el conjunto

$$G_n = \{ y \mid f_n(y) > 1 \}$$

es abierto y, evidentemente,  $G_n \supset X$  y  $\chi_{G_n} < f_n$ .

Por tanto

$$\begin{aligned}\mu(G_n) &\leq \mu_0(f_n) \leq \mu^*(\chi_X) + \frac{k+1}{n} \\ &= \mu^*(X) + \frac{k+1}{n}\end{aligned}$$

de donde se deduce que  $B = \bigcap_{n=1}^{\infty} G_n$  es un conjunto de Borel tal que  $B \supset X$  y  $\mu^*(B) = \mu^*(X)$ .



## CAPÍTULO III

## UNA CONSTRUCCION DE ESPACIOS REGULARES

Sea  $E$  un conjunto cualquiera y  $\Phi_0$  una familia de funciones numéricas no negativas sobre  $E$  que satisfacen:

- (B 1).  $\chi_\emptyset \in \Phi_0$ .  
 (B 2).  $\chi_E \in \Phi_0$ .  
 (B 3). Si  $\varphi, \varphi' \in \Phi_0$  entonces  $\varphi + \varphi' \in \Phi_0$ .  
 (B 4). Si  $\varphi \in \Phi_0$  y  $0 \leq \alpha \leq \varphi(x)$  para todo  $x \in E$ , entonces la función  $(\varphi(x) - \alpha) \in \Phi_0$ .  
 (B 5). Si  $\varphi \in \Phi_0$  y  $\alpha > 0$ , la función  $\alpha\varphi \in \Phi_0$ .  
 (B 6). Si  $\{\varphi_i \mid i \in I\} \subset \Phi_0$  siendo  $I$  cualquier conjunto de índices, la función  $\sup \{\varphi_i \mid i \in I\} \in \Phi_0$ .  
 (B 7). Si  $\{\varphi_j \mid 1 \leq j \leq n\} \subset \Phi_0$  entonces la función  $\inf \{\varphi_j \mid 1 \leq j \leq n\} \in \Phi_0$ .  
 (B 8). Si  $x \in G \subset E$  y la función característica  $\chi_G \in \Phi_0$ , existen dos subconjuntos  $F$  y  $G'$  de  $E$  tales que  $x \in G' \subset F \subset G$  y las funciones características  $\chi_{E-F}, \chi_{G'} \in \Phi_0$ .

Sea ahora un funcional  $\mu_0$  definido sobre  $\Phi_0$  que satisface las condiciones (A 1), (A 2), y (A 3). Procediendo como en el capítulo I construimos una medida exterior  $\mu^*$  sobre  $E$ . Si queremos transformar esta medida  $\mu^*$  en una medida exterior topológica hemos de dotar al conjunto  $E$  de una topología conveniente. Este es el objeto del presente capítulo.

Para cada función  $\varphi \in \Phi_0$  y cada número real  $\alpha$  definimos el conjunto

$$(26) \quad G_{\varphi, \alpha} = \{x \in E \mid \varphi(x) > \alpha\}.$$

PROPOSICIÓN 16. — La familia de conjuntos

$$\mathcal{G} = \{G_{\varphi, \alpha} \mid (\varphi, \alpha) \in \Phi_0 \times R\}$$

coincide con la familia  $\mathcal{G}' = \{G \mid \chi_G \in \Phi_0\}$  de los conjuntos cuya función característica está en  $\Phi_0$ .

DEMOSTRACIÓN. — Como, evidentemente,  $\mathcal{G}' \subset \mathcal{G}$  vamos a probar la inclusión opuesta  $\mathcal{G} \subset \mathcal{G}'$ . Si  $G \in \mathcal{G}$  existe una función  $\varphi \in \Phi_0$  y un número real  $\alpha$  tales que

$$G = G_{\varphi, \alpha} = \{x \in E \mid \varphi(x) > \alpha\}.$$

Por las condiciones (B 2), (B 5) y (B 6) del conjunto  $\Phi_0$ , la función  $\varphi'(x) = \sup \{\varphi(x), \alpha\}$  pertenece a  $\Phi_0$  y por ser para cada  $x \in E$ ,  $\varphi'(x) \geq \alpha$ , según la propie-



dad (B 4) de  $\Phi_0$  también la función  $\varphi''(x) = \varphi'(x) - \alpha$  está en  $\Phi_0$ . Entonces para cada  $n$  natural la función  $\varphi_n(x) = \inf \{n\varphi_2(x), 1\}$  también pertenece al conjunto  $\Phi_0$  como se deduce de las condiciones (B 2), (B 5) y (B 7) de  $\Phi_0$ .

Finalmente, es fácil ver que

$$\chi_G = \sup \{\varphi_n\}$$

y por (B 6),  $\chi_G \in \Phi_0$  y en consecuencia  $G \in \mathcal{G}'$ .

**TEOREMA 11.** — *El conjunto  $E$  con la familia  $\mathcal{G}$  definida en la proposición 16 es un espacio topológico regular.*

**DEMOSTRACIÓN.** — De las condiciones (B 1) y (B 2) de la familia  $\Phi_0$  se deduce que los conjuntos  $\emptyset$  y  $E$  están en  $\mathcal{G}$ .

Por otra parte si la familia

$$\{G_i \mid i \in I\} \subset \mathcal{G}$$

entonces, por la proposición 16

$$\{\chi_{G_i} \mid i \in I\} \subset \Phi_0$$

de donde por (B 6) resulta

$$\chi_G = \sup \{\chi_{G_i} \mid i \in I\} \in \Phi_0$$

para  $G = \bigcup_{i \in I} G_i$  y por tanto  $\bigcup_{i \in I} G_i \in \mathcal{G}$ .

Análogamente se demuestra que la intersección de una familia finita de conjuntos de  $\mathcal{G}$  pertenece a  $\mathcal{G}$ .

Finalmente de (B 8) resulta inmediatamente que el espacio topológico  $E$  con la topología  $\mathcal{G}$  es regular.

**TEOREMA 12.** — *En el espacio topológico  $E$  definido de la manera antes indicada a partir de la familia de funciones  $\Phi_0$  esta familia  $\Phi_0$  coincide con el conjunto de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$ .*

**DEMOSTRACIÓN.** — Por la construcción de la topología de  $E$  anteriormente descrita, es evidente que toda función de  $\Phi_0$  es semicontinua inferiormente.

Sea ahora una función  $\varphi \geq 0$  semi-continua inferiormente y probemos que  $\varphi \in \Phi_0$ . Para cada  $\alpha \in R$  consideramos el conjunto abierto

$$G_\alpha = \{x \mid \varphi(x) > \alpha\}.$$

Entonces por ser  $G_\alpha$  abierto y  $\varphi \geq 0$ , por la propiedad (B 5) de  $\Phi_0$  y la proposición 16, la función

$$\varphi_\alpha = \chi_{G_\alpha} \cdot \inf \{f(y) \mid \alpha \in R\}$$

con  $\varphi_\alpha = \chi_\emptyset$  si  $G_\alpha = \emptyset$ , pertenece a  $\Phi_0$ . Por lo tanto también

$$\varphi' = \sup \{\varphi_\alpha \mid \alpha \in R\} \in \Phi_0$$

Basta ahora demostrar que  $\varphi = \varphi'$  para dejar probado que  $\varphi \in \Phi_0$ . Si  $x \in E$ , para todo  $\alpha \geq \varphi(x)$  es evidente que  $\varphi_\alpha(x) = 0$  y como por otra parte  $\varphi_\alpha(x) \geq 0$  para cualquier  $\alpha \in R$  se deduce

$$(27) \quad \varphi'(x) = \sup \{\varphi_\alpha(x) \mid \alpha < \varphi(x)\} \quad (\forall x \in E).$$

Notemos que por ser  $\varphi \geq 0$ , los conjuntos  $\{\alpha \mid \alpha < \varphi(x)\}$  son no vacíos.

Pero si  $\varphi(x) > \alpha$  también es  $x \in G_\alpha$  y en consecuencia

$$\varphi_\alpha(x) = \inf \{\varphi(y) \mid \varphi(y) > \alpha\} \quad (\alpha < \varphi(x))$$



y de aquí junto con (27) resulta

$$(28) \quad \varphi'(x) = \sup \{ \inf \{ \varphi(y) \mid \varphi(y) > \alpha \} \mid \alpha < \varphi(x) \}$$

de donde se deduce que

$$(29) \quad \varphi'(x) \geq \varphi(x).$$

Pero por otra parte está claro que si  $\varphi(x) > \alpha$  se tiene

$$\varphi(x) \geq \inf \{ \varphi(y) \mid \varphi(y) > \alpha \}$$

y de esta desigualdad junto con (28) se obtiene la desigualdad

$$\varphi(x) \geq \varphi'(x)$$

que unida a la (29) nos demuestra que  $\varphi = \varphi'$  y en consecuencia que  $\varphi \in \Phi_0$ .

**COROLARIO.** — *La medida exterior  $\mu^*$  definida sobre la familia de funciones  $\Phi_0$  es medida exterior topológica sobre el espacio E construido a partir de  $\Phi_0$ .*



## CAPÍTULO IV

 EXISTENCIA DE FUNCIONALES  $\mu_0$  PARA LA CONSTRUCCION  
DE MEDIDAS EXTERIORES TOPOLOGICAS

Sea  $\mu^*$  una medida exterior topológica sobre un espacio regular  $E$ . Sea  $\Phi'_0$  el conjunto de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que toman un número finito de valores, es decir, toda función  $\varphi' \in \Phi'_0$  será de la forma

$$(30) \quad \varphi' = \sum a_k \chi_{E_k}$$

donde los  $a_k$  son los valores de  $\varphi'$  y entonces los conjuntos  $E_k$  son evidentemente medibles. Por otra parte es obvio que no toda función del tipo (30) con los conjuntos  $E_k$  medibles es semi-continua inferiormente.

Definamos sobre  $\Phi'_0$  un funcional  $\mu'_0$  de la manera siguiente

$$(31) \quad \mu'_0: \quad \mu'_0(\varphi') = \sum a_k \mu(E_k)$$

cuando  $\varphi'$  admite la representación (30) con las mismas condiciones arriba expuestas.

Es fácil ver que si  $\varphi'$  admite también la forma

$$\varphi' = \sum b_j \chi_{E_j}$$

con los conjuntos  $E_j$  medibles el valor  $\sum b_j \mu(E_j)$  coincide con el  $\mu'_0(\varphi')$  antes definido.

También es inmediato que las condiciones  $\mu'_0(\varphi') < \infty$  y  $\mu(\{x \mid \varphi(x) > 0\}) < \infty$  son equivalentes, y que si  $\varphi' \leq \varphi''$  resulta  $\mu'_0(\varphi') \leq \mu'_0(\varphi'')$ .

TEOREMA 13. — El funcional  $\mu'_0$  de (31) satisface las siguientes condiciones:

(A' 1). Si  $\varphi'$  y  $\varphi'' \in \Phi'_0$  se tiene

$$\mu'_0(\varphi' + \varphi'') = \mu'_0(\varphi') + \mu'_0(\varphi'').$$

(A' 2). Si  $\varphi = \sup \{\varphi_i \mid i \in I\} \in \Phi'_0$  y el conjunto  $\Phi' = \{\varphi_i \mid i \in I\}$  es una familia filtrante ( $\leq$  contenida en  $\Phi'_0$  se tiene

$$\mu'_0(\varphi) = \sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\}.$$

(A' 3). Para cada  $x \in E$ , existe una función  $\varphi \in \Phi'_0$  tal que

$$\varphi(x) > 0 \quad \text{y} \quad \mu'_0(\varphi) < \infty$$

DEMOSTRACIÓN. — (A' 1). Basta tener en cuenta que (31) es válida cualquiera que sea la representación (30) de  $\varphi'$ .

(A' 2). Probemos que

$$(32) \quad \sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\} \geq \mu'_0(\varphi)$$

pues la desigualdad opuesta es evidente.



Supongamos en primer lugar que  $\mu'_0(\varphi) < \infty$ . Entonces si  $G = \{x \mid \varphi(x) > 0\}$  se tiene  $\mu(G) < \infty$  y por lo tanto  $G$  es  $\mu^*$ -compacto por ser  $G$  abierto y  $\mu^*$  una medida exterior topológica.

Supongamos que  $\mu(G) > 0$  y  $M = \sup \{\varphi(x) \mid x \in E\} > 0$  pues en caso contrario la desigualdad (32) es inmediata por ser  $\mu'_0(\varphi) = 0$ .

Sean  $\varepsilon > 0$ ,  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{2\mu(G)}$  y  $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon}{2M}$ . Para cada  $x \in E$ , existe una función  $\varphi_x \in \Phi'$  tal que

$$\varphi_x(x) > \varphi(x) - \varepsilon'.$$

Si  $G_x = \{y \mid \varphi_x(y) > \varphi(x) - \varepsilon'\}$ , la familia  $\{G_x \mid x \in E\}$  es un cubrimiento abierto de  $G$  y por ser éste  $\mu^*$ -compacto existe un número finito de conjuntos

$$G_k = G_{x_k} \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

tales que si  $G_0 = \bigcup_1^n G_k$  y  $H = G - G_0$  se tiene  $\mu(H) < \varepsilon''$ .

Como las funciones  $\varphi_k = \varphi_{x_k}$  pertenecen a la familia  $\Phi'$  y ésta es filtrante ( $\leq$ ), existe una función  $\varphi' \in \Phi'$  tal que  $\varphi' \geq \varphi_k$  para todo  $k$ .

Por consiguiente

$$\varphi(x) - \varphi'(x) < \varepsilon' \quad \forall x \in G_0.$$

Sea ahora

$$\varphi = \sum a_k \chi_{E_k} \quad \text{y} \quad \varphi' = \sum b_j \chi_{E_j}$$

las correspondientes representaciones (30) de  $\varphi$  y  $\varphi'$  y

$$\begin{aligned} E_h &= E_k \cap E_j \\ A_h &= E_h \cap G_0 \\ B_h &= E_h \cap H \end{aligned}$$

donde  $h = (k, j)$ . Estos conjuntos son medibles por serlo, evidentemente, los  $E_k$  y  $E_j$ . Entonces

$$\begin{aligned} \mu'_0(\varphi) &= \sum a_h \mu(A_h) + \sum a_h \mu(B_h) \\ \mu'_0(\varphi') &= \sum b_h \mu(A_h) + \sum b_h \mu(B_h) \end{aligned}$$

y como  $A_h \subset G_0$  y  $B_h \subset H$  resulta

$$\begin{aligned} \mu'_0(\varphi) - \mu'_0(\varphi') &= \sum (a_h - b_h) \mu(A_h) + \sum (a_h - b_h) \mu(B_h) \\ &\leq \varepsilon' \mu(G_0) + M \mu(H) \leq \varepsilon \end{aligned}$$

es decir

$$\mu'_0(\varphi) \leq \mu'_0(\varphi') + \varepsilon \leq \sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\} + \varepsilon$$

pues  $\varphi' \in \Phi'$  y de la arbitrariedad de  $\varepsilon$  resulta la desigualdad (32).

Sea ahora  $\mu'_0(\varphi) = \infty$  y, por lo tanto,  $\mu(G) = \infty$  donde  $G = \{x \mid \varphi(x) > 0\}$ . Por ser  $\mu^*$  una medida exterior topológica para cada número natural  $n$  existe un abierto  $G^* \subset G$  tal que

$$\frac{n}{a} \leq \mu(G^*) < \infty$$

siendo  $a = \inf \{\varphi(x) \mid x \in G\}$ . Sean las funciones

$$\varphi_i^*(x) = \begin{cases} \varphi_i(x) & \text{si } x \in G^* \\ 0 & \text{si } x \notin G^* \end{cases}$$



y

$$\varphi^*(x) = \begin{cases} \varphi(x) & \text{si } x \in G^* \\ 0 & \text{si } x \notin G^* \end{cases}$$

Es fácil ver que  $\{\varphi_i^* \mid i \in I\}$  es una familia filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi'_0$  y que  $\varphi^* = \sup \{\varphi_i^* \mid i \in I\} \in \Phi'_0$  y como  $\mu'_0(\varphi^*) < \infty$  pues  $\mu(G^*) < \infty$ , por lo demostrado anteriormente para este caso tenemos

$$\mu'_0(\varphi^*) = \sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\}.$$

Ahora bien  $\varphi^* \geq a \chi_{G^*}$  y de aquí

$$\mu'_0(\varphi^*) \geq a \mu(G^*) \geq n$$

y en consecuencia, por ser para cada  $i \in I$ ,  $\varphi_i \geq \varphi_i^*$ , resulta

$$\begin{aligned} & \sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\} \\ & \geq \sup \{\mu'_0(\varphi_i^*) \mid i \in I\} = \mu'_0(\varphi^*) \geq n. \end{aligned}$$

De la arbitrariedad de  $n$  se deduce que

$$\sup \{\mu'_0(\varphi_i) \mid i \in I\} = \infty$$

y por lo tanto la desigualdad (32).

(A' 3). Resulta del hecho de ser  $\mu^*$  localmente finita.

Sea  $E$  un espacio topológico regular y  $\Phi'_0$  el conjunto de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que toman un número finito de valores. Sea  $\mu'_0$  un funcional definido sobre  $\Phi'_0$  que satisface las condiciones (A' 1), (A' 2) y (A' 3) del enunciado del teorema 13. Definamos ahora el funcional  $\mu_0$  sobre el conjunto  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas mediante

$$(33) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{\mu'_0(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0\}$$

Es inmediato que si  $\varphi \in \Phi'_0$  se tiene  $\mu_0(\varphi) = \mu'_0(\varphi)$ .

PROPOSICIÓN 17. — Sea  $\{\varphi_i \mid i \in I\}$  una familia filtrante ( $\leq$ ) contenida en  $\Phi_0$  y  $\varphi = \sup \{\varphi_i \mid i \in I\}$ . Entonces

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{\mu_0(\varphi_i) \mid i \in I\}.$$

DEMOSTRACIÓN. — Bastará probar

$$(35) \quad \mu_0(\varphi) \leq \sup \{\mu_0(\varphi_i) \mid i \in I\}$$

pues la desigualdad opuesta es evidente. Si

$$\Phi' = \{\varphi' \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0\}$$

y

$$\Phi'' = \bigcup_{i \in I} \{\varphi'' \mid \varphi_i \geq \varphi'' \in \Phi'_0\}$$

es fácil ver que  $\Phi'$  y  $\Phi''$  son familias filtrantes ( $\leq$ ), esta última por ser, por hipótesis  $\{\varphi_i \mid i \in I\}$  filtrante ( $\leq$ ).

Además  $\Phi'' \subset \Phi'$  y, según se vio en la primera parte de la demostración del teorema 7

$$\varphi = \sup \{\varphi' \mid \varphi' \in \Phi'\} = \sup \{\varphi'' \mid \varphi'' \in \Phi''\}$$

Por otra parte

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{\mu'_0(\varphi') \mid \varphi' \in \Phi'\}$$

por la definición de  $\mu_0$ , y

$$\sup \{\mu_0(\varphi_i) \mid i \in I\} = \sup \{\mu'_0(\varphi'') \mid \varphi'' \in \Phi''\}$$



pues para cada  $\varepsilon > 0$  y cada  $\varphi_1$  existe una función  $\varphi'' \in \Phi''$  con  $\varphi'' \leq \varphi_1$  tal que  $\mu_o(\varphi_1) \leq \mu'_o(\varphi'') + \varepsilon$ , y para cada  $\varphi'' \in \Phi''$  existe una  $\varphi_1 \geq \varphi''$ . Por lo tanto para probar (35) basta demostrar que

$$(36) \quad \sup \{ \mu'_o(\varphi') \mid \varphi' \in \Phi' \} \leq \sup \{ \mu'_o(\varphi'') \mid \varphi'' \in \Phi'' \}$$

Si  $\varphi' \in \Phi'$ , la familia

$$\Phi^* = \{ \varphi^* = \inf \{ \varphi', \varphi'' \} \mid \varphi'' \in \Phi'' \}$$

es, evidentemente, filtrante ( $\leq$ ),  $\Phi^* \subset \Phi'_o$  y  $\varphi' = \sup \{ \varphi^* \mid \varphi^* \in \Phi^* \}$ .

Por lo tanto, por la condición (A' 2) de  $\mu'_o$ , resulta:

$$\begin{aligned} \mu'_o(\varphi') &= \sup \{ \mu'_o(\varphi^*) \mid \varphi^* \in \Phi^* \} \\ &\leq \sup \{ \mu'_o(\varphi'') \mid \varphi'' \in \Phi'' \} \end{aligned}$$

lo que demuestra (36).

PROPOSICIÓN 18. — Si  $\varphi \in \Phi_o$  y  $\varphi' \in \Phi'_o$  se verifica:

$$(37) \quad \mu_o(\varphi + \varphi') = \mu_o(\varphi) + \mu_o(\varphi').$$

DEMOSTRACIÓN. — De acuerdo con la definición de  $\mu_o$  se tiene

$$\begin{aligned} \mu_o(\varphi) + \mu_o(\varphi') &= \sup \{ \mu'_o(\varphi'') \mid \varphi \geq \varphi'' \in \Phi'_o \} + \mu'_o(\varphi') \\ &= \sup \{ \mu'_o(\varphi'' + \varphi') \mid \varphi \geq \varphi'' \in \Phi'_o \} \end{aligned}$$

Pero como

$$\varphi = \sup \{ \varphi'' \mid \varphi \geq \varphi'' \in \Phi'_o \}$$

también será

$$\varphi + \varphi' = \sup \{ (\varphi'' + \varphi') \mid \varphi \geq \varphi'' \in \Phi'_o \}$$

y como, evidentemente, esta familia es filtrante ( $\leq$ ) por la proposición 17 resulta finalmente

$$(37) \quad \mu_o(\varphi + \varphi') = \mu_o(\varphi) + \mu_o(\varphi').$$

PROPOSICIÓN 19. — Si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  son funciones semi-continuas inferiormente no negativas se tiene

$$(38) \quad \mu_o(\varphi_1 + \varphi_2) = \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2).$$

DEMOSTRACIÓN. — Bastará demostrar que

$$\mu_o(\varphi_1 + \varphi_2) \leq \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2)$$

pues es fácil probar la desigualdad opuesta.

Sea  $\Phi' = \{ \varphi' \mid \varphi_2 \geq \varphi' \in \Phi'_o \}$ . Entonces para cada  $\varphi' \in \Phi'$  se tiene

$$\mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2) \geq \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi') = \mu_o(\varphi_1 + \varphi')$$

la última igualdad por la proposición 18.

Ahora bien

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \sup \{ \varphi_1 + \varphi' \mid \varphi' \in \Phi' \}$$

y como además esta familia es filtrante ( $\leq$ ) se deduce, por la proposición 17 que

$$\begin{aligned} \mu_o(\varphi_1 + \varphi_2) &= \sup \{ \mu_o(\varphi_1 + \varphi') \mid \varphi' \in \Phi' \} \\ &\leq \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2). \end{aligned}$$

TEOREMA 14. — El funcional  $\mu_o$  definido en (33) satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3).



DEMOSTRACIÓN. — Es consecuencia de las proposiciones 17 y 19 y de la condición (A' 3) impuesta a  $\mu'_0$ .

Si elegimos como funcional  $\mu_0$  en (33) el definido en (31) según el teorema 14 el funcional  $\mu_0$  sobre  $\Phi_0$  de (33) satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) del capítulo I y por lo tanto siguiendo el proceso descrito en dicho capítulo podemos construir una media exterior topológica  $\bar{\mu}^*$  sobre el conjunto  $\mathcal{R}(E)$  de las partes de  $E$  a partir de  $\mu_0$ . Pues bien, si continuamos denotando por  $\mu^*$  la medida exterior topológica citada al principio de este capítulo, demostraremos el siguiente

TEOREMA 15. — *Las medidas  $\mu^*$  y  $\bar{\mu}^*$  definidas sobre  $E$  son iguales.*

DEMOSTRACIÓN. — Basta probar que si  $G$  es un abierto de  $S$  se tiene  $\mu(G) = \bar{\mu}(G)$  pues según [8] una medida exterior topológica viene determinada por su valor sobre los conjuntos abiertos.

Ahora bien

$$\begin{aligned}\bar{\mu}(G) &= \bar{\mu}_0(\chi_G) = \inf \{ \mu_0(\varphi) \mid \chi_G \leq \varphi \in \Phi_0 \} \\ &= \mu_0(\chi_G) = \mu(G).\end{aligned}$$

TEOREMA 16. — *Si  $\mu^*$  es una medida exterior topológica sobre un espacio regular  $E$ , existe un funcional  $\mu_0$  sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas, tal que  $\mu^*$  puede ser construida a partir de  $\mu_0$  por el método del capítulo I.*

DEMOSTRACIÓN. — Basta tomar el funcional  $\mu_0$  definido en (33) donde  $\mu'_0$  es el funcional (31) construido a partir de la medida  $\mu^*$ . Entonces según el teorema 15 la medida exterior topológica construida a partir de  $\mu_0$  es precisamente  $\mu^*$ .



## CAPÍTULO V

UNA CONSTRUCCION DEL FUNCIONAL  $\mu_0$ 

Sea  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre un espacio regular  $E$ , y  $\sigma$  un funcional real no negativo sobre  $\Phi'$  tales que

(C 1). Si  $f_1, f_2 \in \Phi'$  se tiene  $f_1 + f_2 \in \Phi'$  y además

$$\sigma(f_1 + f_2) = \sigma(f_1) + \sigma(f_2).$$

(C 2). Si  $f_1, f_2 \in \Phi'$  se tiene  $\sup \{f_1, f_2\} \in \Phi'$ .

(C 3). Para cada función  $\varphi \in \Phi_0$  se verifica

$$\varphi = \sup \{f \mid \varphi \geq f \in \Phi'\}.$$

(C 4). Si  $\{f_i \mid i \in I\}$  es una familia filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi'$  y  $f \in \Phi'$  con  $f \leq \sup \{f_i \mid i \in I\}$  resulta

$$\sigma(f) \leq \sup \{\sigma(f_i) \mid i \in I\}.$$

(C 5). Para cada  $x \in E$  existe una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f(x) > 0$  y  $\sigma(f) < \infty$ .

OBSERVACIÓN 2. — En lugar de la condición (C 4) se pueden erigir las dos siguientes condiciones de las cuales (C 4) es consecuencia.

(C' 4). Si  $f_1, f_2 \in \Phi'$  se tiene  $\inf \{f_1, f_2\} \in \Phi'$ .

(C'' 4). Si  $\{f_i \mid i \in I\}$  es una familia filtrante ( $\leq$ ) de funciones de  $\Phi'$  y  $f = \sup \{f_i \mid i \in I\} \in \Phi'$  resulta

$$\sigma(f) = \sup \{\sigma(f_i) \mid i \in I\}.$$

Definimos ahora un funcional  $\mu_0$  sobre el conjunto  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas de la manera siguiente.

$$(39) \quad \mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{\sigma(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'\}$$

TEOREMA 17. — El funcional  $\mu_0$  de (39) verifica las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3).

DEMOSTRACIÓN. — (A 1). Si  $\varphi_1, \varphi_2 \in \Phi_0$  se tiene

$$(40) \quad \mu_0(\varphi_1 + \varphi_2) = \mu_0(\varphi_1) + \mu_0(\varphi_2).$$

En efecto, según (39) tenemos

$$\begin{aligned} \mu_0(\varphi_1 + \varphi_2) &= \sup \{\sigma(f) \mid \varphi_1 + \varphi_2 \geq f \in \Phi'\} \\ y \quad \mu_0(\varphi_1) + \mu_0(\varphi_2) &= \sup \{\sigma(g) \mid \varphi_1 \geq g \in \Phi'\} \\ &\quad + \sup \{\sigma(h) \mid \varphi_2 \geq h \in \Phi'\} \\ &= \sup \{\sigma(g+h) \mid \varphi_1 \geq g \in \Phi', \varphi_2 \geq h \in \Phi'\} \end{aligned}$$



siendo esta última igualdad consecuencia de (C 1), y de aquí se deduce fácilmente por la primera parte de (C 1) que

$$(41) \quad \mu_o(\varphi_1 + \varphi_2) \geq \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2).$$

Para ver la desigualdad opuesta observemos que por (C 3) se tiene

$$\varphi_1 = \sup \{g \mid \varphi_1 \geq g \in \Phi'\}$$

y

$$\varphi_2 = \sup \{h \mid \varphi_2 \geq h \in \Phi'\}$$

y por tanto para cada  $f \in \Phi'$  con  $f \leq \varphi_1 + \varphi_2$  se tiene

$$f \leq \sup \{g + h \mid \varphi_1 \geq g \in \Phi', \varphi_2 \geq h \in \Phi'\}$$

donde la familia  $\{g + h\}$  es filtrante ( $\leq$ ) como se deduce fácilmente de (C 2). Entonces por (C 4) resulta

$$\begin{aligned} \sigma(f) &\leq \sup \{\sigma(g + h) \mid \varphi_1 \geq g \in \Phi', \varphi_2 \geq h \in \Phi'\} \\ &= \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2) \end{aligned}$$

y de aquí

$$\mu_o(\varphi_1 + \varphi_2) \leq \mu_o(\varphi_1) + \mu_o(\varphi_2)$$

que junto con (41) demuestra la igualdad (40)

(A 2). Sea  $\{\varphi_i \mid i \in I\}$  una familia filtrante ( $\leq$ ) de funciones semi-continuas inferiormente no negativas y  $\varphi = \sup \{\varphi_i \mid i \in I\}$ . Entonces,

$$(42) \quad \mu_o(\varphi) = \sup \{\mu_o(\varphi_i) \mid i \in I\}.$$

En primer lugar por (39) tenemos

$$\mu_o(\varphi) = \sup \{\sigma(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'\}$$

y

$$\sup \{\mu_o(\varphi_i) \mid i \in I\} = \sup \{\sigma(g) \mid \exists \varphi_i \geq g \in \Phi'\}$$

y de aquí se ve fácilmente que

$$(43) \quad \mu_o(\varphi) \geq \sup \{\mu_o(\varphi_i) \mid i \in I\}.$$

Para probar la desigualdad opuesta basta notar que por la condición (C 3) se tiene para cada  $i \in I$

$$\varphi_i = \sup \{g \mid \varphi_i \geq g \in \Phi'\}$$

y por tanto

$$\varphi = \sup \{g \mid \exists \varphi_i \geq g \in \Phi'\}$$

ya que  $\varphi = \sup \{\varphi_i \mid i \in I\}$ . Entonces si  $f \in \Phi'$  con  $f \leq \varphi$  se tiene

$$f \leq \sup \{g \mid \exists \varphi_i \geq g \in \Phi'\}$$

y como según (C 2) esta familia es filtrante ( $\leq$ ) resulta por (C 4)

$$\begin{aligned} \sigma(f) &= \sup \{\sigma(g) \mid \exists \varphi_i \geq g \in \Phi'\} \\ &= \sup \{\mu_o(\varphi_i) \mid i \in I\} \end{aligned}$$

y en consecuencia

$$\mu_o(\varphi) \leq \sup \{\mu_o(\varphi_i) \mid i \in I\}$$

que unida con (43) prueba la igualdad (42).

(A 3). Para cada  $x \in E$ , existe una función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa tal que  $\varphi(x) > 0$  y  $\mu_o(\varphi) < \infty$ . Dicha función  $\varphi$  puede ser la misma  $f \in \Phi'$  de (C 5) pues es claro que si  $f \in \Phi'$  se tiene  $\sigma(f) = \mu_o(f)$ .



OBSERVACIÓN 3. — *El ejemplo siguiente prueba que si se prescinde de la condición (C 3) el teorema anterior es falso.*

Según [2] existe un espacio  $E$  de Hausdorff regular no completamente regular. Entonces hay un punto  $x \in E$  y un entorno abierto  $G$  de  $x$  tales que si  $f$  es una función continua con  $f(x) > 0$  se tiene  $f(y) > 0$  para algún  $y \notin G$ . Si ahora definimos el funcional  $\sigma$  siguiente sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones continuas no negativas sobre  $E$

$$\sigma: \quad \sigma(f) = f(x)$$

es fácil ver que la familia  $\Phi_0$  con el funcional  $\sigma$  satisfacen las condiciones (C 1), (C 2), (C 4) y (C 5) del teorema anterior pero no verifica la condición (C 3) por no ser  $E$  completamente regular.

Veamos entonces que el funcional

$$\mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \sigma(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi_0 \}$$

definido sobre las funciones  $\varphi$  semi-continuas inferiormente no negativas no satisface la condición (A 1). Por ser  $E$  regular, existe un entorno cerrado  $F$  de  $x$  contenido en  $G$ . Si  $G'$  es el complementario  $E - G$  de  $G$  tenemos

$$\mu_0(\chi_G + \chi_{G'}) = 1$$

mientras que

$$\mu_0(\chi_G) + \mu_0(\chi_{G'}) = 0 + 0 = 0$$

es decir que

$$\mu_0(\chi_G + \chi_{G'}) \neq \mu_0(\chi_G) + \mu_0(\chi_{G'}).$$

OBSERVACIÓN 4. — *Si  $E$  es un espacio regular (resp. completamente regular) la familia  $\Phi'_0$  (resp.  $\Phi_0$ ) de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas con un número finito de valores (resp. continuas) definidas sobre  $E$  satisfacen las condiciones (C 1) (primera parte) (C 2) y (C 3).*

En consecuencia si  $\sigma$  es un funcional definido sobre la familia  $\Phi'_0$  (resp.  $\Phi_0$ ) que satisface las condiciones (C 1) (segunda parte), (C 4) y (C 5) el funcional

$$\mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \sigma(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'_0 \text{ (resp. } \Phi_0) \}$$

definido sobre la familia  $\Phi_0$  de las funciones semi-continuas inferiormente no negativas satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3).

En particular si hacemos uso de la observación 2 vemos que el teorema 14 es consecuencia del teorema 17.



## CAPÍTULO VI

 ESPACIOS COMPLETAMENTE  $\mu^*$ -REGULARES RESPECTO DE  $\Phi'$ 

DEFINICIÓN 6. — Sea  $\mu^*$  una medida exterior topológica definida sobre un espacio  $E$  y  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas que satisfacen:

(D 1). Si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2 \in \Phi'$  se tiene  $\varphi_1 + \varphi_2 \in \Phi'$ .

(D 2). Si  $\varphi_1$  y  $\varphi_2 \in \Phi'$  se tiene  $\sup \{\varphi_1, \varphi_2\} \in \Phi'$ .

(D 3). Si  $\varphi \in \Phi'$  y  $\alpha \geq 0$  la función  $\alpha\varphi \in \Phi'$ .

Diremos que  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  cuando para cada conjunto abierto  $G$  no vacío de medida finita y cada  $\varepsilon > 0$ , existe un abierto  $G' \subset G$  tal que  $\mu(G') = \mu(G)$ , con la propiedad de que para todo  $x \in G'$  hay una función  $\varphi_x \in \Phi'$  que satisface

$$0 \leq \varphi_x \leq \chi_G \quad \text{y} \quad \varphi_x(x) > 1 - \varepsilon$$

Si  $\Phi'$  es la familia de las funciones continuas, diremos simplemente que  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular.

DEFINICIÓN 7. — Sea  $E$  un espacio regular y  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que satisfacen las condiciones (D 1), (D 2) y (D 3). Diremos que  $E$  es completamente regular respecto de  $\Phi'$  cuando dado cualquier  $\varepsilon > 0$ , para cada abierto  $G$  y  $x \in G$  existe una función  $\varphi_x \in \Phi'$  tal que

$$0 \leq \varphi_x \leq \chi_G \quad \text{y} \quad \varphi_x(x) > 1 - \varepsilon.$$

OBSERVACIÓN 5. — Si la familia  $\Phi'$  de la definición 7 es la familia  $\Phi_c$  de las funciones continuas no negativas sobre  $E$  es fácil ver que el concepto de espacio completamente regular respecto de  $\Phi_c$  es equivalente al de completamente regular.

PROPOSICIÓN 20. — La condición necesaria y suficiente para que un espacio topológico  $E$  sea completamente regular respecto de  $\Phi'$  es que para cada medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre  $E$ ,  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Es evidente que la condición es necesaria. Para probar su suficiencia consideramos para cada  $x \in E$  la función de conjunto  $\mu_x^*$  siguiente

$$\mu_x^*(A) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in A \\ 0 & \text{si } x \notin A \end{cases}$$

que como es fácil ver es una medida exterior topológica. Entonces si  $G$  es un abierto que contiene a  $x$  y  $\varepsilon > 0$  por ser  $E$  completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  existe un abierto  $G' \subset G$  tal que

$$\mu_x(G') = \mu_x(G) = 1$$

y por lo tanto  $x \in G'$  y una función  $\varphi_x \in \Phi'$  tal que

$$\varphi_x \leq \chi_G \quad \text{y} \quad \varphi_x(x) > 1 - \varepsilon$$



pues como hemos indicado antes  $x \in G'$ . En consecuencia  $E$  es completamente regular respecto de  $\Phi'$ .

**COROLARIO.** — *La condición necesaria y suficiente para que un espacio topológico  $E$  sea completamente regular es que para cada medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre  $E$ ,  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular.*

**DEMOSTRACIÓN.** — Es consecuencia de la observación 5 y de la proposición 20.

**PROPOSICIÓN 21.** — *Sea  $E$  un espacio topológico completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ . Entonces si  $\chi_G$  es la función característica de un conjunto abierto  $G$  de medida finita se verifica*

$$(44) \quad \mu_0(\chi_G) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}.$$

**DEMOSTRACIÓN.** — Probaremos que

$$(45) \quad \mu_0(\chi_G) \leq \sup \{ \mu_0(f) \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}.$$

pues la desigualdad opuesta es evidente. Supongamos  $\mu(G) \neq 0$  ya que en caso contrario (45) es inmediato.

Por ser  $E$  completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ , para cada  $\varepsilon > 0$ , existe un abierto  $G' \subset G$  tal que

$$\mu(G') = \mu(G)$$

y además para cada  $x \in G'$ , existe una función  $\varphi_x \in \Phi'$  tal que

$$0 \leq \varphi_x \leq \chi_G$$

y

$$\varphi_x(x) > 1 - \frac{\varepsilon}{\mu(G)}$$

Como por (I)2 el conjunto  $\{f \mid \chi_G \geq f \in \Phi'\}$  es filtrante ( $\leq$ ) se tiene

$$\begin{aligned} & \sup \{ \mu_0(f) \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \} \\ &= \mu_0(\sup \{ f \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}) \\ &\geq \mu_0(\sup \{ \varphi_x \mid x \in G' \}) \\ &\geq \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\mu(G)} \right) \mu(G) \\ &= \mu(G) - \varepsilon = \mu_0(\chi_G) - \varepsilon \end{aligned}$$

puesto que

$$\sup \{ \varphi_x \mid x \in G' \} \geq \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\mu(G)} \right) \chi_G.$$

Entonces de la arbitrariedad de  $\varepsilon$  se deduce (45)

**PROPOSICIÓN 22.** — *Si  $E$  es un espacio topológico completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  y  $\varphi$  es una función semi-continua inferiormente no negativa, acotada tal que el conjunto*

$$G_0 = \{x \mid \varphi(x) > 0\}$$

*es de medida finita, se verifica*

$$(46) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}.$$

**DEMOSTRACIÓN.** — Como, evidentemente,

$$\mu_0(\varphi) \geq \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

y  $\mu_0(\varphi) = 0$  cuando  $\mu(G_0) = 0$  bastará probar la desigualdad opuesta para  $\mu_0(G_0) \neq 0$ .



Dado cualquier número positivo  $\varepsilon$ , sea  $\varepsilon'$  un número tal que  $0 < \varepsilon' < \frac{\varepsilon}{\mu(G_0)}$ . Definamos los conjuntos

$$G_n = \{x \mid \varphi(x) > n\varepsilon'\} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

y la función

$$\varphi' = \varepsilon' \sum_{n \geq 1} \chi_{G_n}.$$

Es fácil ver que  $\varphi' \leq \varphi$  y que  $\varphi' + \varepsilon' \chi_{G_0} \geq \varphi$  y, por lo tanto, resulta

$$(47) \quad \sup \{\mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'\} \geq \sup \{\mu_0(f) \mid \varphi' \geq f \in \Phi'\}$$

y

$$(48) \quad \mu_0(\varphi') \geq \mu_0(\varphi) - \varepsilon' \mu(G_0) \geq \mu_0(\varphi) - \varepsilon.$$

Por otra parte tenemos

$$(49) \quad \mu_0(\varphi') = \varepsilon' \mu_0\left(\sum_{n \geq 1} \chi_{G_n}\right) = \varepsilon' \sum_{n \geq 1} \mu_0(\chi_{G_n})$$

pues las funciones  $\chi_{G_n}$  son inferiormente semi-continuas.

Ahora bien, como el número de conjuntos  $G_n \neq \emptyset$  es finito por ser  $\varphi$  acotada, según la proposición 21 se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{n \geq 1} \mu_0(\chi_{G_n}) &= \sum_{n \geq 1} \sup \{\mu_0(f_{in}) \mid \chi_{G_n} \geq f_{in} \in \Phi'\} \\ &= \sup \left\{ \sum_{n \geq 1} \mu_0(f_{in}) \mid \chi_{G_n} \geq f_{in} \in \Phi' \right\} \\ &\leq \sup \{\mu_0(f') \mid \sum_{n \geq 1} \chi_{G_n} \geq f' \in \Phi'\} \end{aligned}$$

que junto con (49) y (D 3) nos demuestra que

$$(50) \quad \mu_0(\varphi') \leq \sup \{\mu_0(f) \mid \varphi' \geq f \in \Phi'\}$$

Finalmente, de (47), (48), (50) y de la arbitrariedad de  $\varepsilon$  resulta la desigualdad

$$\mu_0(\varphi) \leq \sup \{\mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi'\}$$

que queríamos demostrar.

**PROPOSICIÓN 23.** — Sea  $\varphi$  una función semi-continua inferiormente no negativa y  $\Phi'_0$  la familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas, acotadas y tales que  $\{x \mid \varphi'(x) > 0\}$  es conjunto de medida finita. Entonces

$$(51) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{\mu_0(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0\}.$$

**DEMOSTRACIÓN.** — En primer lugar es fácil ver que si  $\varphi'$  y  $\varphi'' \in \Phi'_0$  también  $\sup \{\varphi', \varphi''\} \in \Phi'_0$  y por lo tanto la familia  $\Phi'_0$  es filtrante ( $\leq$ ).

Por otra parte vamos a demostrar que

$$\varphi = \sup \{\varphi' \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0\}$$

En efecto, si  $\varphi(x) > 0$  y  $0 < \lambda < \varphi(x)$  el conjunto

$$G_{x\lambda} = \{y \mid \varphi(y) > \lambda\}$$

es abierto y  $x \in G_{x\lambda}$ . Como además  $\mu^*$  es localmente finita, existe un abierto  $G_x$  de medida finita y que contiene  $x$ . Entonces  $G' = G_{x\lambda} \cap G_x$  es de medida finita y es fácil ver que

$$\varphi \geq \lambda \chi_{G'} \in \Phi'_0.$$



siendo además

$$\lambda \chi_{G'}(x) \geq \lambda$$

Por lo tanto

$$\varphi = \sup \{ \varphi' \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0 \}$$

de donde por ser  $\Phi'_0$  filtrante ( $\leq$ ) obtenemos

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0 \}.$$

TEOREMA 18. — Si  $E$  es un espacio completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  y  $\varphi$  es una función semi-continua inferiormente no negativa se verifica

$$(52) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}.$$

DEMOSTRACIÓN. — Según la proposición 23

$$(51) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi'_0 \}$$

donde  $\Phi'_0$  es el conjunto de funciones  $\varphi'$  semi-continuas inferiormente no negativas, acotadas y tales que  $\{x \mid \varphi'(x) > 0\}$  es un conjunto de medida finita.

Por otra parte por la proposición 22 para cada  $\varphi' \in \Phi'_0$  se tiene

$$(46) \quad \mu_0(\varphi') = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi' \geq f \in \Phi' \}.$$

Entonces de (51) y (46) resulta finalmente

$$(52) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}.$$

TEOREMA 19. — Si  $\Phi'$  es una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas que satisfacen las condiciones (D 1), (D 2) y (D 3) y para toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa se verifica

$$(52) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

entonces el espacio  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Sea  $G$  un abierto de medida finita y  $\varepsilon$  cualquier número positivo. Probaremos que si

$$f' = \sup \{ f \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}$$

el conjunto

$$G' = \{x \mid f'(x) > 1 - \varepsilon\}$$

satisface las condiciones de la definición 6.

En primer lugar por ser  $f'$  semi-continua inferiormente el conjunto  $G'$  es abierto. Además es evidente que para cada  $x \in G'$ , existe una función  $\varphi_x \in \Phi'$  tal que  $\varphi_x \leq \chi_G$  y  $\varphi_x(x) > 1 - \varepsilon$ .

Por otra parte, es fácil ver que

$$f' \leq (1 - \varepsilon) \chi_{G-G'} + \chi_{G'}$$

y en consecuencia

$$(1 - \varepsilon) \mu(G - G') + \mu(G') \geq \mu_0(f').$$

Si tenemos además presente la hipótesis del enunciado y que por (D 2) la familia  $\{f \mid \chi_G \geq f \in \Phi'\}$  es filtrante ( $\leq$ ) resulta

$$\begin{aligned} \mu_0(f') &= \sup \{ \mu_0(f) \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \} \\ &= \mu_0(\chi_G) = \mu(G) \end{aligned}$$



que junto con (53) prueba que

$$(1 - \varepsilon) \mu (G - G') \geq \mu (G - G')$$

y de aquí

$$\mu (G - G') = 0$$

TEOREMA 20. — La condición necesaria y suficiente para que toda función  $\varphi$  semi-continua inferiormente no negativa satisfaga la condición

$$(52) \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

donde  $\Phi'$  es una familia de funciones con las propiedades (D 1), (D 2) y (D 3) es que el espacio  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Es consecuencia de los teoremas 18 y 19.

COROLARIO. — Sea  $E$  un espacio regular. Entonces si  $\Phi'$  es una familia de funciones sobre  $E$  semi-continuas inferiormente no negativas que satisfacen (D 1), (D 2) y (D 3), se tiene

$$\mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_0(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

para toda medida exterior topológica  $\mu^*$  sobre  $E$  y toda función  $\varphi \in \Phi_0$  si, y sólo si  $E$  es completamente regular respecto de  $\Phi'$ .

DEMOSTRACIÓN. — Resulta inmediatamente del teorema 20 y de la proposición 20.

Sea  $E$  un espacio regular y  $\Phi'$  una familia de funciones sobre  $E$  semi-continuas inferiormente no negativas que satisfacen (D 1), (D 2) y (D 3). Para cada abierto  $G$  de  $E$  definimos el conjunto  $G'$  de la manera siguiente:

$$G' = \{ x \mid \forall \varepsilon > 0 \exists f \in \Phi', 0 \leq f \leq \chi_G \text{ y } f(x) > 1 - \varepsilon \}.$$

Si llamamos  $f^* = \sup \{ f \mid \chi_G \geq f \in \Phi' \}$  es fácil ver que

$$G^* = \{ x \mid f^*(x) = 1 \}$$

OBSERVACIÓN 6. — Si  $\Phi'$  es la familia  $\Phi_0$  de las funciones continuas no negativas sobre  $E$  se tiene

$$\chi_{G^*} = \sup \{ f \mid \chi_G \geq f \in \Phi_c \}$$

y en consecuencia  $G^*$  es un abierto. Si además  $E$  es completamente regular se tiene  $G^* = G$  para todo abierto  $G$  de  $E$ .

PROPOSICIÓN 24. — Sea  $\mu^*$  una medida exterior topológica sobre un espacio regular  $E$  y  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre  $E$  que satisfacen las condiciones (D 1), (D 2) y (D 3). Una condición necesaria y suficiente para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que para cada abierto  $G$  de medida finita se verifique  $\mu(G) = \mu(G^*)$ .

DEMOSTRACIÓN. — Si  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular y  $G$  es un abierto de medida finita es fácil ver que si con  $G'_n$  designamos el abierto correspondiente a  $\varepsilon = 1/n$  de la definición 6 se verifica

$$G^* \supset \bigcap G'_n \quad (n = 1, 2, \dots)$$

es decir

$$G - G^* \subset \bigcup (G - G'_n) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

y como según la definición 6,  $\mu(G - G'_n) = 0$ , pues  $\mu(G) < \infty$  también será  $\mu(G - G^*) = 0$  y de aquí  $\mu(G) = \mu(G^*)$ .

Recíprocamente, si  $G$  es un abierto de medida finita tal que  $\mu(G) = \mu(G^*)$  y  $\varepsilon$  es un número positivo, es fácil ver que el conjunto

$$G'_\varepsilon = \{ x \mid f(x) > 1 - \varepsilon \}$$



satisface las condiciones de la definición 6, pues

$$G^* \subset G' \subset G.$$

PROPOSICIÓN 25. — Con las hipótesis de la proposición 24 una condición necesaria para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que

$$\mu [\cup (G - G^*)^\circ \mid G \in \mathcal{G}] = \mu (H_0) = 0.$$

DEMOSTRACIÓN. — Para cada  $x \in H_0$  existe un abierto  $G$  tal que  $x \in (G - G^*)^\circ$ . Por ser  $\mu^*$  localmente finita existe un entorno abierto  $V$  de  $x$  de medida finita. Entonces si es  $U = V \cap (G - G^*)^\circ$  es fácil ver que  $U^* = \emptyset$  y por ser  $\mu(U) < \infty$  se tiene por la proposición 24,  $\mu(U) = \mu(\emptyset) = 0$ .

Es decir, que para cada  $x \in H_0$  existe un entorno de  $x$  de medida nula. Entonces resulta que  $\mu(H_0) = 0$ .

PROPOSICIÓN 26. — Con las hipótesis de la proposición 24, una condición suficiente para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  es que

$$\mu [\cup (G - G^*) \mid G \in \mathcal{G}] = \mu(H) = 0$$

DEMOSTRACIÓN. — Dado cualquier abierto  $G$  de medida finita se tiene  $G - G^* \subset H$  y por lo tanto

$$\mu(G - G^*) \leq \mu(H) = 0.$$

en consecuencia  $\mu(G) = \mu(G^*)$  pues  $\mu(G) < \infty$  y por la proposición 24,  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

OBSERVACIÓN 7. — Si el conjunto  $H$  de la proposición 26 no es abierto el siguiente ejemplo prueba que  $\mu(H^\circ) = 0$  no es condición suficiente para que  $E$  sea completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

Por no ser  $H$  abierto, existe un  $a \in H - H^\circ$ . Sea la medida exterior topológica  $\mu_a^*$  definida en  $E$  de la manera siguiente:

$$\mu_a^*(A) = \begin{cases} 1 & \text{si } a \in A \\ 0 & \text{si } a \notin A. \end{cases}$$

Evidentemente  $\mu_a(H^\circ) = 0$ . Sin embargo como  $a \in H$ , existe un abierto  $G$  tal que  $a \in G - G^*$  y entonces tenemos

$$1 = \mu_a(G) \neq \mu_a(G^*) = 0$$

y por lo tanto según se desprende de la proposición 24,  $E$  no es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$ .

Los resultados que siguen si bien los enunciamos para espacios regulares tienen su mayor interés en espacios no completamente regulares, pues resultan triviales cuando el espacio es completamente regular.

PROPOSICIÓN 27. — Sean  $\mu_1^*$  y  $\mu_2^*$  dos medidas exteriores topológicas sobre un espacio regular  $E$  tales que  $\mu_1^* \leq \mu_2^*$ . Entonces si  $f$  es una función semi-continua inferiormente no negativa tal que  $\mu_1(f) = \mu_2(f) < \infty$  se tiene  $\mu_1(\varphi) = \mu_2(\varphi)$  para toda función semi-continua inferiormente no negativa  $\varphi \leq f$ .

DEMOSTRACIÓN. — Como las funciones  $f$ ,  $\varphi$  y  $f - \varphi$  son medibles respecto de cualquier medida exterior topológica se tiene

$$\begin{aligned} \mu_1(f) &= \mu_1(\varphi) + \mu_1(f - \varphi) \\ \mu_2(f) &= \mu_2(\varphi) + \mu_2(f - \varphi) \end{aligned}$$

y por ser  $\mu_1(f) = \mu_2(f) < \infty$ ,  $\mu_1(\varphi) \leq \mu_2(\varphi)$  y  $\mu_1(f - \varphi) \leq \mu_2(f - \varphi)$  se deduce que

$$\mu_1(\varphi) = \mu_2(\varphi).$$



**COROLARIO.** — Sea  $\Phi'$  una familia de funciones semicontinuas inferiormente no negativas sobre un espacio regular  $E$ . Sean  $\mu_1^*$  y  $\mu_2^*$  dos medidas exteriores topológicas sobre  $E$  tales que  $\mu_1^* \leq \mu_2^*$  y  $\mu_1(f) = \mu_2(f)$  para toda función  $f \in \Phi'$ . Entonces, si para toda función  $\varphi \in \Phi_0$  tal que  $\mu_1(\varphi) < \infty$  existe una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f \geq \varphi$  con  $\mu_1(f) < \infty$ , resulta  $\mu_1^* = \mu_2^*$ .

**DEMOSTRACIÓN.** — Basta probar que  $\mu_1(\varphi) = \mu_2(\varphi)$  para toda función  $\varphi \in \Phi_0$ .

Sea pues  $\varphi \in \Phi_0$ . Si  $\mu_1(\varphi) < \infty$ , también  $\mu_2(\varphi) < \infty$  pues existe una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f \geq \varphi$  con  $\mu_2(f) = \mu_1(f) < \infty$ . Entonces por la existencia de dicha función  $f$ , teniendo presente la proposición 27 resulta

$$\mu_1(\varphi) = \mu_2(\varphi).$$

Si  $\mu_1(\varphi) = \infty$  también es evidentemente  $\mu_2(\varphi) = \mu_1(\varphi) = \infty$  por ser  $\mu_1^* \leq \mu_2^*$ .

**TEOREMA 21.** — Sea  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre un espacio regular  $E$ . Sea  $\mu^*$  una medida exterior topológica sobre  $E$  tal que para toda función  $\varphi \in \Phi_0$  con  $\mu(\varphi) < \infty$  exista una función  $f \in \Phi'$  tal que  $f \geq \varphi$  y  $\mu(f) < \infty$ . Entonces si el funcional  $\bar{\mu}_0$  definido sobre  $\Phi_0$  de la manera siguiente:

$$(54) \quad \bar{\mu}^*(\varphi) = \sup \{ \mu(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi' \}$$

satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) se tiene que  $\mu^* = \bar{\mu}^*$  donde  $\bar{\mu}_0$  es la medida exterior topológica construida sobre  $E$  a partir del funcional  $\bar{\mu}_0$ .

**DEMOSTRACIÓN.** — Es consecuencia del corolario anterior por ser, evidentemente,  $\mu^* \geq \bar{\mu}^*$  y  $\mu(f) = \bar{\mu}(f)$  para toda función  $f \in \Phi'$ .

**OBSERVACIÓN 7.** — Vemos por el teorema 21 que si  $E$  no es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  una condición suficiente para que el funcional  $\mu_0$  allí definido no satisfaga las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) es que para toda función  $\varphi \in \Phi_0$  tal que  $\mu_0(\varphi) < \infty$ , exista una función  $f \in \Phi'$  que verifique  $f \geq \varphi$  y  $\mu_0(f) < \infty$ . Pues bien, el ejemplo citado en la observación 3 nos muestra que dicha condición no es necesaria.

En efecto, en el mismo espacio  $E$  allí considerado designemos por  $\mu_x^*$  la medida exterior topológica construida a partir del funcional  $\mu_x$  definido sobre la familia  $\Phi_0$  de la manera siguiente:

$$\mu_x(\varphi) = \varphi(x)$$

donde  $x$  es el mismo elemento allí elegido. Entonces es fácil ver que  $E$  no es completamente  $\mu_x^*$ -regular (respecto de la familia  $\Phi_0$  de las funciones continuas no negativas) pues

$$\mu_x(\chi_G) = 1$$

mientras que

$$\sup \{ \mu_x(f) \mid \chi_G \geq f \in \Phi_0 \} = 0.$$

Por otra parte como allí se vio el funcional  $\mu_0$

$$\mu_0: \quad \mu_0(\varphi) = \sup \{ \mu_x(f) \mid \varphi \geq f \in \Phi_0 \}$$

no satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3)

Sin embargo, en este caso tampoco se verifica la condición citada en esta observación, pues por ejemplo la función  $\varphi$  así definida

$$\varphi(y) = \begin{cases} 0 & \text{si } y = x \\ \infty & \text{si } y \neq x \end{cases}$$

es semi-continua inferiormente no negativa con  $\mu_0(\varphi) = 0$ , mientras que la única función continua  $f \geq \varphi$  es la función  $f(y) = \infty$  para todo  $y \in E$  y para la que se tiene  $\mu_0(f) = \infty$ .

**TEOREMA 22.** — Sea  $\Phi'$  una familia de funciones semi-continuas inferiormente no negativas sobre un espacio regular  $E$  tal que toda función constante no negativa pertenece



a  $\Phi'$ . Sea  $\mu^*$  una medida exterior topológica sobre  $E$  tal que  $E$  es de medida finita. Entonces si el funcional  $\bar{\mu}_0$  definido como en (54) satisface las condiciones (A 1), (A 2) y (A 3) se tiene que  $\mu^* = \bar{\mu}^*$  donde  $\bar{\mu}^*$  es la medida exterior topológica construida sobre  $E$  a partir del funcional  $\bar{\mu}_0$ .

DEMOSTRACIÓN. — Como, evidentemente,  $\mu^* \geq \bar{\mu}^*$  y  $\bar{\mu}(f) = \bar{\mu}^*(f)$  para toda función  $f \in \Phi'$  tenemos por la proposición 27

$$\mu(\varphi) = \bar{\mu}(\varphi)$$

para toda función  $\varphi \in \Phi_0$  acotada ya que si

$$k = \sup \{ \varphi(x) \mid x \in E \}$$

se tiene que la función constante  $f(x) = k$  pertenece a  $\Phi'$  siendo además  $f \geq \varphi$  y  $\mu(f) \leq k\mu(E) < \infty$ .

Entonces si es  $\varphi$  una función cualquiera semi-continua inferiormente no negativa sabemos que

$$\varphi = \sup \{ \varphi' \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi_{0a} \}$$

donde hemos representado por  $\Phi_{0a}$  el conjunto de funciones acotadas de  $\Phi_0$  y como la familia  $\{ \varphi' \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi_{0a} \}$  es filtrante ( $\leq$ ) resulta por lo visto anteriormente

$$\begin{aligned} \mu(\varphi) &= \sup \{ \mu(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi_{0a} \} \\ &= \sup \{ \bar{\mu}(\varphi') \mid \varphi \geq \varphi' \in \Phi_{0a} \} \\ &= \bar{\mu}(\varphi). \end{aligned}$$

OBSERVACIÓN 8. — Si en las condiciones de los teoremas 21 y 22 la familia  $\Phi'$  satisface las condiciones (D 1), (D 2) y (D 3) de la definición 6 el espacio  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular respecto de  $\Phi'$  como se deduce del teorema 20. En particular, si  $\Phi'$  es la familia  $\Phi_0$  de las funciones continuas no negativas el espacio  $E$  es completamente  $\mu^*$ -regular.

#### B I B L I O G R A F I A

- [1] RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Construcción de medidas de Borel sobre los espacios regulares*. Acta de la V R.A.M.E. (En prensa).
- [2] NOVAK, J.: *Regular space on which every continuous function is constant*. Casopis Pest. Mat. Fys., 73 (1948), 58-68.
- [3] HEWITT, E.: *Rings of real-valued continuous function I*. Transf. Amer. Math. Soc., 64 (1948), 45-99.
- [4] RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Sobre la Teoría de la Medida y sus Fundamentos*. Discurso de ingreso en la Academia de Ciencias de Zaragoza. Mayo 1965.
- [5] BOURBAKI, N.: *Integration*. Actualites Sci. Ind. 1175, 1244, 1281, 1306. París, Gauthier-Villars, 1965.
- [6] NACHEBIN, L.: *The Haar Integral*. Rochester, New York, Oct. 1964.
- [7] RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Sur la décomposition d'ensembles en parties respectivement équivalents. Quantité et Mesure*. Centre Belge des recherches mathématiques, 139-152. Namur, septembre, 1965.
- [8] RODRÍGUEZ-SALINAS, B.: *Medidas topológicas*. (En elaboración).
- [9] CARATHEODORY, C.: *Algebraic Theory of Measure and Integration*. New-York, Chelsea Publishing Company, 1963.
- [10] KELLEY, J.: *General Topology*. New-York, 1955.
- [11] MUNROE, M.: *Introduction to Measure and Integration*. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1953.
- [12] HALMOS, P.: *Measure Theory*. New-York, 1951.
- [13] STONE, M. H.: *Notes on integration, I, II, III y IV*. 34, (1948), 336-342, 447-455, 483-490; 35 (1949), 50-58.



# INFLUENCIA DE LOS FENOMENOS DE DEFICIENCIA SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS PLASTOS

P o r

MARÍA CARMEN CALVO LOREA

## Summary

They are a close relationship between the photolability the chlorophyll *b* and the iron and manganese deficiencies (lime-induced chlorosis) in varieties of *Arachis* and other plants cultivated in the Ebro's Valley.

The chlorotic leaves have a low level of lipids that the iron chlorotic leaves ones, however the lipidic globules are more visible in palisade parenchyma of chlorotic leaves; that was interpreted as a phenomenon of lipophanerosis. The high light intensities probably desorganise the ultrastructure of chloroplasts and release the structural lipids material of plastids.

In general, the ultrastructure of chloroplasts studied by electronic microscopie is the common grana structure, with more lipid globules as the normal leaves.

## 1. Introducción

El propósito de este trabajo es el estudio de las deficiencias de manganeso y hierro en la formación de clorofila, estructura de los cloroplastos y fenómenos con ellos relacionados.

Es un hecho cierto, que los casos de deficiencias en microelementos se estudian actualmente con frecuencia en plantas, presentando muchas veces el aspecto de problemas de accesibilidad e insolubilidad de los elementos más que de insuficiencia o carencia de los mismos.

Al planteo del trabajo se llegó por consideraciones sobre la naturaleza del medio (composición del suelo, luz) y observaciones visuales de las plantas en las que aquella se refleja.

El diagnóstico visual para la deficiencia de manganeso se apoya en una clorosis foliar intervenal que comienza cerca de los bordes de la hoja y se extiende hacia la vena central (Wallace, 1951). En una deficiencia muy acentuada sólo las venas permanecen verdes. La clorosis por deficiencia de manganeso no aparece en los brotes jóvenes, sino en la base de las ramitas.

En el caso de deficiencia de hierro la clorosis foliar se pone de manifiesto en las hojas jóvenes.

Los dos casos eran patentes en adecuadas condiciones en nuestro estudio.

La sensible falta de clorofila que acompaña a las deficiencias y el proceso de pérdida de la misma puede explicarse por dos hipótesis; o bien la clorofila no es elaborada normalmente por la planta al estar en deficiencia los elementos, o bien la clorofila es destruida gradualmente.



La primera hipótesis sostenida por (Frank A. Gilbert, 1950), (Stenuit, 1955), se apoya en la acción del manganeso en los múltiples procesos enzimáticos.

La segunda hipótesis (Gerretsen, 1950), tiene como base que la clorofila sería destruida por fotooxidación, que sigue a la destrucción de la sustancia proteínica protectora, en presencia de un alto potencial de oxido-reducción. El manganeso es considerado, por la mayor parte de los autores, como un regulador de este potencial (Frank y Gilbert, 1950, Walter Stiles, 1951).

También se explica la destrucción de la clorofila como consecuencia del desequilibrio de la nutrición del vegetal en el antagonismo del manganeso frente a otros elementos Mo, Cu, Bo y Fe (Mulder, 1950), (Candela y Hewitt, 1957), (Erkama, 1950).

En algunos fenómenos de clorosis, además de la deficiencia de uno o varios elementos determinados, interviene el factor luz, que actúa acentuando los síntomas de clorosis, incrementando la destrucción de clorofila (Koski, 1950). Sin embargo son relativamente escasos los trabajos que han relacionado las deficiencias con el factor luz a pesar de su indudable interés.

Un aspecto interesante de la cuestión es, que la clorofila "in vitro" se descompone por la luz en presencia de oxígeno. También cuando la iluminación es demasiado intensa, la velocidad con que las plantas pierden su color verde es mayor si se realiza en presencia de oxígeno, lo que ha conducido a la creencia de que la despigmentación es debida a una fotooxidación de la clorofila. En cambio un segundo grupo de investigadores han atribuido la despigmentación a la fotoreducción de la clorofila (Timiriazev, 1869), (Knoor y Albers, 1935).

Un tercer grupo lo constituyen aquellos investigadores, que observaron una despigmentación de soluciones de clorofila en metanol, inducida por la luz, sin que se hubiese añadido oxidante y reductor (Porret y Rabinowitch, 1937).

En el caso de deficiencias inducidas, en frutales de la región del Ebro, ha sido mostrado el influjo de la luz en la acentuación de los síntomas (Rodríguez Muñoz y Díez Altares, 1955).

Díez Altares (1958), demuestra que en perales y cacahuetes, la disminución del contenido en clorofila es un caso de la clorosis calcárea a la que no es ajena la alta intensidad de la luz recibida, descomponiéndose la clorofila *b* por la luz en mayor proporción que la *a*.

La descomposición se verifica sin detrimento del mecanismo productor de clorofila, puesto que cuando se reduce la intensidad luminosa vuelve a elevarse el contenido del pigmento.

En el caso de clorosis férrica estudiada por Heras (1960, distingue tres estados de clorofila: clorofila inicial, formada a partir de sus precursores; activada, formada por acción de las radiaciones luminosas; y, estabilizada por acción de un compuesto férrico protector.

La deficiencia en oligoelementos y la simultánea influencia de la intensidad de la luz, nos pone en camino de considerar la modificación profunda de la estructura de los cloroplastos en estos casos.

En los cloroplastos, receptores fotosintetizadores, se han observado una considerable variación en su tamaño y forma, describiéndose dos clases de cloroplastos organizados: lamelares de la mayor parte de las algas, y los cloroplastos con grana de las plantas superiores. En algunos casos, *Spyrogira* y algunas *Desmidiáceas*, se observan formas intermedias entre ambos tipos de cloroplastos (Butterfasz, 1957), (Chardard-Rouilles, 1957).

Se ha puesto en evidencia por microscopia electrónica (Frey-Wyssling, 1953), que aunque los cloroplastos en su morfología aparecen en gran variedad de plantas como diferentes según sean las especies estudiadas, su infraestructura está constituida en todos ellos por pilas de discos o lamelas. Experimentalmente se comprueba que los pigmentos fotosintetizadores, clorofilas y carotenoides, están concentrados en las lamelas más densas de los cloroplastos que contienen grana y en los cloroplastos lamelares.



Frey-Wyssling (1953) propuso, como resultado de los estudios previos de Menke y de los suyos propios sobre birrefringencia, que los cloroplastos estarían constituidos por veinte o treinta capas paralelas de lípidos separadas de capas de proteínas por películas monomoleculares de clorofila; la porfirina hidrofílica de cada molécula clorofílica se orientaría hacia el complejo de la proteína y el fitól lipofílico se extendería en la capa lipídica. El microscopio electrónico ha confirmado este esquema y más tarde se determinó que cada capa de lípido tiene un espesor aproximado de 50 Å.

Frey-Wyssling y Steiman (1953), mediante la observación de micrografías electrónicas señalan que las lamelas están constituidas por macromoléculas de proteína de 65 Å de diámetro.

Melvin Calvin (1962), ha revelado la existencia de los quantosomas, doscientas moléculas de clorofila, y los considera como la verdadera unidad útil para la fotosíntesis, representando el elemento biológico capaz de transformar un quantum de energía solar.

Tomando como fundamento las medidas estructurales realizadas por microscopía electrónica, concentración de pigmento y los cálculos de áreas por cada molécula de clorofila, se construyen diversos modelos esquemáticos para mostrar la colocación de las moléculas de los pigmentos dentro del cloroplasto.

De acuerdo con recientes investigaciones (Gibbs, 1960), (Menke, 1960), (Mühlenthaler, 1960), se ha dilucidado la estructura de los cloroplastos. El sistema lamelar está constituido por una doble lamela en sáculo. Estas dobles lamelas son llamadas discos por Gibbs, vesículas aplanadas por Mühlenthaler y tilacoides (sack-like) por Menke.

En cloroplastos con grana, aparecen entre los grandes tilacoides otros más pequeños que tienen el diámetro del grana visible mediante el microscopio óptico, y situados unos encima de otros formando pilas.

En algunos plastos los tilacoides de una pila se destacan y se unen con las pilas vecinas.

De acuerdo con estos datos, los grana no pueden ser considerados como elementos independientes en la estructura de los cloroplastos, ya que su estructura no es constante y en muchos casos depende de las condiciones externas (Abel, 1956), (Drawert y Mix, 1961), (Wild, 1958-59).

La estructura lamelar lipoproteica es estable solamente en presencia de agua, ya que a veces en la liofilización de los cloroplastos, hay disociación y parcial cristalización de los lípidos (Krentz y Menke, 1960).

Por acción de lipasas, los tilacoides se separan (Greenblatt, Olson y Engel, 1960), lo que parece indicar la existencia de una película externa de lípidos orientados, demostrada por luz polarizada, pero la interpretación no puede tomarse como totalmente cierta debido a las complicadas relaciones ópticas dentro de los cloroplastos (Menke y Menke, 1955).

La microscopía electrónica no aporta resultados inequívocos respecto a la distribución de lípidos y proteínas en los tilacoides.

En las micrografías electrónicas se observan unas inclusiones esféricas o gránulos osmiofílicos, que no han sido investigados detenidamente con respecto a su composición química. Se supone son gotas de lípidos que se originan en la agregación o disociación de compuestos solubles en éter (Falk, 1960), (Gérola y Dassú, 1960), (Murakami y Ueda, 1960), (Wettstein, 1959), (P. E. Pillet, 1964).

Respecto a la naturaleza química de los lípidos extractados de los cloroplastos se ha visto, que contienen dos galactolípidos: galactosyl-diglicérido y digalactosyl-diglicérido (Benson, 1961), (Benson y Winternmans, 1959), (Winternmans, 1960). También se ha comprobado la existencia de fosfatídeos (Benson y Strickland, 1960), (Benson y Winternmans, 1959), sulfolípidos y ácidos grasos (Benson, Daniel y Wiser, 1959), (Daniel, Miyano y al., 1961), (Leplage, Daniel y Benson, 1961), (Debuch, 1961).

Respecto al papel específico estructural desempeñado por un lípido en las complejas estructuras observadas por microscopía electrónica en cloroplastos, sólo se pueden hacer



conjeturas. Estas conjeturas están basadas en la bipolaridad, hidrofílica y lipofílica, de la molécula de lecitina.

Otro aspecto interesante es el *estado y distribución de la clorofila en el cloroplasto*, localizada casi exclusivamente en los grana, demostrándose que no todas las moléculas de clorofila existen en el cloroplasto en el mismo estado de agregación (Allen, French y Brown, 1960), (Thomas y Marsman, 1959), (Buttler, 1961).

Por el estudio de las bandas de absorción en la zona roja del espectro, se supone la existencia de moléculas monoméricas y diméricas de clorofila *a* en cloroplastos. Las diferentes formas de clorofila *a* poseen diferente efecto fotoquímico (Allen, French, 1961), (Mc Leod y French, 1960).

La orientación preferente de los planos de las moléculas de clorofila en la dirección de la superficie lamelar, se deduce de la fluorescencia emitida, en parte linealmente polarizada, por células vivientes y por fragmentos de cloroplastos (Godheer, 1958), (Menke W., 1958).

## II. Material

El material utilizado para la realización de las diversas experiencias ha sido, en el caso de las deficiencias de manganeso, especies de la vegetación espontánea, árboles frutales y plantas ornamentales de la región del valle del Ebro.

Entre las especies de la vegetación espontánea analizadas se encuentran: *Convolvulus arvensis* L., *Trifolium* sp., *Rubus fruticosus*, L., *Hipericum tetrapterum* L., *Ranunculus acris* L., *Rosa canina* L.

Como especies ornamentales se analizaron: *Ruta* sp., *Spiraea prunifolia* L., *Populus nigra* L., *Hibiscus communis* L., *Catalpa bignonioides* Walt., *Cercis siliquastrum* L., *Ligustrum vulgare* L., *Salix alba* L., *Platanus occidentalis* L., *Pitosporum tobira*.

Se determinaron también deficiencias en *Vitis vinifera* L., *Arachis hypogaea*, *Persica vulgaris* Mill., *Pyrus communis* L., *Cerasus avium* M., *Cydonia vulgaris* P., *Malus communis* Lam.

Para las observaciones microscópicas se utilizaron las variedades Local (Zaragoza) y Teneese Red de *Arachis hypogaea* L. Se montaron dos experiencias en campo, y las variaciones de intensidad luminosa se realizaron cubriendo con bolsas negras de algodón, que reducen la intensidad de la luz natural en un noventa y ocho por ciento (Díez Altares, 1958).

Este mismo material fue utilizado para la determinación cuantitativa de lípidos.

Para las determinaciones histoquímicas de lípidos se utilizaron las mismas variedades de *Arachis hypogaea* L., así como ejemplares verdes y cloróticos de *Pitosporum tobira* y *Mirtus communis* L.

## III. Métodos

### Toma de muestras

El método utilizado para el diagnóstico previo de nutrientes, es el visual (Wallace, 1951).

Para la toma de muestras no hay método standard (Bennet, 1945). Dado que la clorosis foliar es la manifestación que sirve de base a nuestro diagnóstico, el material que se toma para la comprobación analítica de las deficiencias, corresponde a hojas de la misma edad aproximadamente, de plantas que presentaban síntomas claros de deficiencias. Se tomaba una muestra de referencia, verde, para poder relacionar los resultados.

Las muestras se procuraron tomar a la misma hora del día, para evitar la variación en el contenido de elementos minerales (Goodall y Gregory, 1947).



#### **Preparación de las muestras para las determinaciones cuantitativas**

Se limpian las hojas, separando los peciolo y realizando el análisis sobre los limbos. El material se seca en estufa eléctrica a setenta grados durante veinticuatro horas, pulverizándolo posteriormente y conservándolo en desecador.

#### **Método analítico para la determinación de la deficiencia de manganeso**

La extracción del manganeso total, se hace por digestión ácida (Piper, 1950). Todas las extracciones se hacen por duplicado, llevando asimismo la correspondiente muestra en blanco.

El método del peryodato, original de Willard y Greathouse (1917), modificado por Richards (1930), es satisfactorio por la sencillez del procedimiento y la exactitud de los resultados que se obtienen, y es uno de los más usados.

Como la exactitud de la determinación del permanganato formado disminuye marcadamente a muy bajas concentraciones, varios autores perfeccionan nuevos métodos, que utilizan colorantes orgánicos, tales como la formaldoxima o el aún más sensible del 4,4'-tetrametildiaminodifenilmetano, que al oxidarse por permanganato desarrolla un color azul, proporcional a la cantidad del permanganato. Según Cornfield y Pollard (1950), este método es mucho más sensible que el del permanganato.

Nosotros hemos utilizado el método de oxidación con peryodato, utilizando la "tre-trabase" (tetrametildiaminodifenilmetano) para el desarrollo de color (D. J. D. Nicholas y D. J. Fisher, The Annual Report. Long Ashton, 1950), con ligeras modificaciones determinadas por el material de que disponíamos.

El aparato utilizado fue un absorciómetro Spekker, tipo H-760, interpolando las lecturas de las soluciones problemas en la correspondiente curva standard. Se trabajó en cubetas de 1 cm. de recorrido y filtro rojo (Ilford, 608).

Todas las determinaciones se hicieron por duplicado y referidas a materia seca.

#### **Método para la determinación cuantitativa de grasas**

Utilizando como disolvente éter de petróleo 70-90. Por tanto estas determinaciones cuantitativas se refieren a sustancias grasas arrastradas por el éter, "Extracto etéreo".

La mayor parte de los métodos utilizados para estas determinaciones derivan directamente del método de Weende (Actas de la Primera Reunión Plenaria del Instituto de Edafología y Agrobiología C. S. I. C., 1962).

Las determinaciones las realizamos por duplicado. La extracción se hizo durante cuatro horas con el dispositivo de reflujo Soxhlet.

El extracto resultante de la evaporación del disolvente fue secado a 70° C. en estufa, hasta peso constante.

#### **Histoquímica de lípidos**

El método que utilizamos fue el de Kay y Witehead (1941) para grasas naeutras, que emplean como reactivos específicos Sudán III y IV. Los colorantes Sudán III y IV se disuelven en *mezcla de Herrheimer* (acetona y alcohol del setenta por ciento a partes iguales).

Los cortes se hicieron con microtomo de congelación y se montaron sobre glicerina. Los lípidos (grasas neutras) se tiñen de anaranjado.



## Microscopia electrónica

### Conservación del material

Se usó como fijador solución de ácido ósmico al uno por ciento,  $\text{pH} = 7.2 - 7.4$ . Esto se consigue preparando dos soluciones

#### Solución A:

Acetato sódico cristalizado ... ..	9.714 grs.
Barbital sódico ... ..	14.174 grs.
Agua bidestilada hasta compl. ... ..	500 c.c.

#### Solución B:

Cloruro sódico ... ..	40.3 grs.
Cloruro potásico ... ..	2.3 grs.
Cloruro cálcico ... ..	0.9 grs.
Agua bidestilada hasta compl. ... ..	500 c.c.

A continuación se mezclan diez centímetros cúbicos de la solución A, 3.4 c.c. de la solución B y 11 c.c. de ácido clorhídrico 0.1 N, y se prueba el pH. Después se añade 0.5 grs. de ácido ósmico y se diluye con agua bidestilada hasta cincuenta centímetros cúbicos, conservándose el fijador en nevera a  $+4^{\circ}\text{C}$ .

Esta fórmula es coincidente con la de Zetterqvist (1956), que sólo se diferencia de la Palade (1952), en la adición de alguna pequeña cantidad de sales (Pease, 1960).

### Inclusión

Newman et al. (1949), introdujeron el butilmetacrilato para la inclusión, y desde entonces ha llegado a ser método standard, que es el que hemos seguido.

Utilizamos mezcla de butil y metil metacrilato en la proporción 8:2, introduciendo como iniciador de la polimerización peróxido de benzoilo en la proporción 90:1 (noventa gramos de la mezcla: un gramo del iniciador), y como inductor el calor.

### Microtomos

Microtomo Reichert N<sub>2</sub> 17839 Austria.

Microtomo LKB Ultratome Main Unit Type 4801 Sweden.

Se utilizó cuchilla de vidrio y las secciones se montaron sobre rejillas preparadas con Formvar (nombre comercial de un plástico de polivinilo producido por Shawinigan Products Co. Nw. York. Solución en cloroformo al 0.2-0.5 %).

Espesor del corte 500 Å.

### Microscopio electrónico

Elmiskop I Siemens trabajando con 60 KV.

## Microscopia de contraste de fase

### Fijación del material

Se utilizaron las mismas muestras tratadas con ácido ósmico, preparadas para la conservación de material para microscopia electrónica.



#### Microtomo

Tipo Minot para inclusiones en parafina.

Espesor del corte 8 micras.

#### Microscopio

Leitz Wetzlar, Objetivo Pv Apo 40:1 con dispositivo de contraste de fase Leitz.

#### Microfotografías

Leica IIIg y dispositivo microfotográfico adicional Mikas.

### IV. Observaciones y resultados

#### Participación del manganeso en las clorosis calcáreas inducidas

En la región del valle del Ebro en que trabajamos, las características del suelo coinciden con las señaladas como favorables para la presentación del manganeso en formas no asimilables, puesto que los valores de pH son superiores a siete, el contenido en materia orgánica es bajo (entre uno y dos), la cantidad de carbonatos totales es alta, así como es elevado el poder clorosante.

El diagnóstico visual hace suponer la deficiencia en dicho elemento, ya que puede observarse una clorosis foliar con las características de ser intervenal, comenzando cerca de las márgenes de la hoja y extendiéndose hacia la vena central. Por otra parte la clorosis no aparece en los brotes jóvenes sino en la base de las ramitas.

Con el fin de comprobar la existencia de dicha deficiencia se realizaron determinaciones analíticas del contenido en manganeso en diversas especies vegetales, estableciéndose comparación entre los valores obtenidos para el material clorótico y normal. Los resultados experimentales se indican en el cuadro I.

El problema de los melocotoneros se ha desarrollado más ampliamente por ser muy agudo el caso de clorosis que presenta en la región. De los valores obtenidos puede observarse que el contenido en manganeso en el material clorótico es ligeramente inferior que en el material verde.

Las muestras 94, 9', 96, 97, 98, 109, 110 y 111 pertenecen a un melocotonero afectado de clorosis, en el que se ha mantenido una rama sin tratamiento y en otras dos se inyectó: en una, sulfato de hierro en forma sólida en el tronco, observándose síntomas de enverdecimiento rápido; y en la otra rama, se inyectó hierro y manganeso. En todos los resultados obtenidos, salvando la diferencia de fechas en la recogida de muestras, puede apreciarse que el contenido en manganeso en la rama inyectada con dicho elemento es siempre más elevado que en las otras ramas y las cifras alcanzan valores extremadamente altos dentro del contenido normal de manganeso en melocotoneros. La rama inyectada solamente con hierro mantiene los valores siempre superiores a los de la rama totalmente clorótica y como es lógico inferiores a la inyectada con hierro y manganeso.

En el caso de los cerezos, los resultados parecen indicar que la explosión clorótica del año 1958-59 no tiene su origen en deficiencias de manganeso.

Los perales muestran claramente la relación de la clorosis con el contenido en manganeso, ya que en todas las muestras determinadas se obtienen números superiores para el material verde.

Los valores obtenidos en manzanos caen dentro de los límites que en la referencia bibliográfica sobre "Le rôle du manganèse en Arboriculture fruitière" (Bull. Hort. vol. XIV núm. 6) se dan sobre el contenido en manganeso para los distintos frutales. Así: en el manzano, el contenido en manganeso para hojas normales está comprendido entre



62 y 87 mg/Kg. de materia seca, aunque otros autores lo establecen entre 38 y 200, con una media de 110 mg/Kg. de materia seca.

CUADRO I  
*Melocotoneros: (Persica vulgaris Mill.)*

Muestras número		Mn*
		Y
37	Verde; parcela Mené (Aula Dei) ... ..	73
38	Rama inyectada Fe año 1958, parcela Mené (A. D.) ... ..	72
39	Rama no inyectada; clorótico, parcela Mené (A. D.) ... ..	56
40	Clorótico; parcela Mené (A. D.) ... ..	61
50	Flachat; verde (A. D.) ... ..	102
51	Flachat; clorótico (A. D.) ... ..	102
52	Duraznilla; verde (A. D.) ... ..	100
53	Duraznilla; ligeramente clor. (A. D.) ... ..	90
54	Kiang-Si; marcadamente clor. (A. D.) ... ..	92
56	Nectarina-Stanwick; incipiente def. ... ..	114
55	Nectarina-Stanwick; síntomas lig. (A. D.) ... ..	100
91	Gabacho; verde (A. D.) ... ..	89
92	Gabacho; síntomas deficiencia (A. D.) ... ..	100
94	Rama no inyectada (A. D.) ... ..	96
95	Rama inyectada Fe año 1959 (A. D.) ... ..	96
96	Rama no inyectada (A. D.) ... ..	60
97	Rama inyectada Fe-Mn (A. D.) ... ..	219
98	Rama inyectada Fe (A. D.) ... ..	78
101	Bruñón amarillo; inyec. Fe (A. D.). Apices cloróticos ...	78
102	Bruñón amarillo; inyec. Fe (A. D.). Base verde ... ..	97
103	Stark Barly; ligeramente verde (A. D.) ... ..	100
104	Stark Barly; síntomas ligeros (A. D.) ... ..	99
107	Parcela Semillas selectas (A. D.). Inyec. Fe; verde ... ..	106
108	Parcela Semillas selectas (A. D.). No inyectado; clorótico .	75
109	Inyectado Fe (A. D.) ... ..	67
110	Inyectado Fe-Mn (A. D.) ... ..	100
111	No inyectado; clorótico (A. D.) ... ..	61
112	Parcela Semillas selectas (A. D.). Inyectado Fe ... ..	70

(1) (A. D.) representa Estación Experimental de Aula Dei (Zaragoza).

(\*) En esta columna se expresan los valores medios de dos determinaciones analíticas.

CUADRO II  
*Perales (Pyrus comunis L.)*

Muestras número		Mn
		Y
57	Virginia Balted; clorótico (A. D.) ... ..	137
58	Azúcar verde; verde (A. D.) ... ..	210
59	Azúcar verde; clorótico (A. D.) ... ..	143
60	Guacharro; clorótico (A. D.) ... ..	172
61	Guacharro; verde (A. D.) ... ..	195



## CUADRO III

*Cerezos (Cerasus avium M.)*

Muestras número		Mn γ
45	Hojas verdes (A. D.) ... ..	59
46	Clorótico (A. D.) ... ..	55
65	Finca prox. A. D.; hojas cloróticas del ejemplar menos clorótico ... ..	88
67	finca prox. A. D.; hojas verdes; explosión clorótica año 1958-59 ... ..	64
71	Finca prox. A. D.; hojas cloróticas ... ..	80
81	Finca prox. A. D.; hojas verdes de ejemplar clorótico ... ..	180

## CUADRO IV

*Membrillero y manzanos (Cydonia vulgaris P.; Malus comunis Lam.)*

Muestra número		Mn γ
88	Memb. denom. verde; Semilleros (A. D.). Síntomas clorosis.	184
89	Membrillero Provence; verde (A. D.) ... ..	200
90	Membrillero Marmande; clorótico (A. D.) ... ..	200
84	Manzano parcela Los Pinos (A. D.). Fila sigu. Manz V; verde ... ..	80
85	Manzano 915 Manz Vigelle de Montón (A. D.). Clorótico ...	82

Otro tanto ocurre para los perales y cerezos, señalándose los extremos entre 68 y 200 mg/Kg de materia seca para los perales, con una media de 100; y un contenido aproximado de 43 mg/Kg de materia seca en el caso de los cerezos.

El contenido en manganeso de los perales y cerezos de esta región no parece muy deficiente, pero dada la amplitud de los límites establecidos en dicha referencia bibliográfica, esto no puede tomarse como conclusión muy significativa.

Paralelamente al análisis de frutales se verificó el de plantas espontáneas y ornamentales de la región. En la mayoría de ellas se ha podido apreciar la diferencia en el contenido de manganeso, según pertenezcan a ejemplares cloróticos o verdes, y aun en el mismo ejemplar según las hojas sean cloróticas o no.

Los resultados experimentales se indican en el cuadro V.



## CUADRO V

## Vegetación espontánea y ornamental

Muestras número		Mn
		γ
19	Rosal, verde; Parque Zaragoza (Rosa canina L.) ...	200
20	Rosal, clorótico; Parque Z. ...	200
21	Ruta, verde; Parque Zaragoza (Ruta sp.) ...	176
22	Ruta, clorótica; Parque Z. ...	140
23	Corregüela, verde; Parque Z. (Convolvulus arvensis L.) ...	112
24	Corregüela, clorótica; Parque Z. ...	86
27	Spiraea, clorótica; Parque Z. (Spiraea prunifolia L.) ...	152
28	Spiraea, verde; Parque Z. ...	206
29	Chopo, clorótico; Parque Z. (Populus nigra L.) ...	170
30	Chopo, verde; Parque Z. ...	210
31	Hibiscus, verde; Parque Z. (Hibiscus communis L.) ...	80
32	Hibiscus, clorótico; Parque Z. ...	92
35	Vid, clorótica; Parcela Los Pinos (A. D.) (Vitis vinifera L.) ...	219
36	Vid, verde; Parcela Los Pinos (A. D.) ...	256
42	Trébol; ejemplar núm. 1; clorótico (Trifolium sp.) ...	39
43	Trébol; ejemplar núm. 2; clorótico ...	56
44	Trébol; ejemplar núm. 1; verde ...	53
78	Catalpa, verde; Parque Z. (Catalpa bignonioides Walt.) ...	294
79	Catalpa, clorótica; Parque Z. ...	212
82	Rubus, verde; Parque Z. (Rubus fruticosus L.) ...	109
83	Rubus, clorótico ...	82
113	Arbol del amor; verde; Parque Z. (Cercis siliquastrum L.) ...	142
114	Arbol del amor, clorótico; Parque Z. ...	137
115	Hipericum tetrapterum L.; Parque Z. Síntomas de clorosis.	185
116	Hipericum tetrapterum, verde; Parque Z. ...	164
118	Aligustre; Parque Z.; síntomas patentes de clorosis. (Ligustrum vulgare L.) ...	154
119	Aligustre, verde; Parque Z. ...	143
120	Sauce, clorótico; Parque Z. (Salix alba L.) ...	159
121	Sauce; verde; Parque Z. ...	196
122	Ranunculus acris L.; Parque Z.; síntomas ligeros de clorosis ...	186
123	Ranunculus acris; verde; Parque Z. ...	207
124	Plátano de sombra; verde; Parque Z. (Platanus occidentalis L.) ...	226
125	Plátano de sombra; clorótico; Parque Z. ...	198

En general, los valores analíticos obtenidos, nos permiten señalar deficiencia en el contenido en manganeso en la mayor parte de los árboles frutales, vegetación espontánea y ornamental cuyos síntomas visuales la hacía presuponer.

Así los valores medios para frutales son:

	Hojas verdes	Hojas cloróticas
	γ	γ
Melocotoneros . . .	90	75
Perales . . . . .	202	150
Cerezos . . . . .	101	74



INFLUENCIA DE LOS FENOMENOS DE DEFICIENCIA SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS PLASTOS

En cuanto a la vegetación espontánea y ornamental analizada, los contenidos en manganeso en el material verde y clorótico que se contienen en el cuadro núm. VI comprueban la deficiencia.

CUADRO VI

Material	Hojas verdes	Hojas cloróticas
	γ	γ
<i>Convolvulus arvensis</i> L. ... ..	112	86
<i>Trifolium</i> sp. ... ..	53	39
<i>Rubus fruticosus</i> L. ... ..	109	82
<i>Ranunculus acris</i> L. ... ..	207	186
<i>Ruta</i> sp. ... ..	176	140
<i>Spiraea prunifolia</i> L. ... ..	206	152
<i>Populus nigra</i> L. ... ..	210	170
<i>Catalpa bignonioides</i> Walt. ... ..	294	212
<i>Cercis siliquastrum</i> L. ... ..	142	137
<i>Salix alba</i> L. ... ..	196	159
<i>Platanus occidentalis</i> L. ... ..	226	198

En algunas otras especies como *Rosa canina*, *Hibiscus comunis*, *Hipericum tetrapterum* y *Ligustrum vulgare*, los resultados analíticos no confirmaron el diagnóstico visual.

Por otra parte, Gabriel Bertrand (1951-52-55-58) se propuso establecer una relación sistemática entre las especies vegetales y las proporciones de manganeso encontradas en sus tejidos. Los trabajos de Bertrand demuestran que el contenido en sustancias minerales de las plantas no depende solamente de la composición del suelo, sino de la especie de las semillas de que provienen.

El intento de elaborar una sistemática apoyada en datos bioquímicos resulta sugestiva, por lo que en el siguiente cuadro presentamos las plantas analizadas con referencia de las familias a que pertenecen en la Fitografía.

CUADRO VII

Familia	Material verde	Material clorótico
	γ	γ
<i>Convolvuláceas</i>		
<i>Convolvulus arvensis</i> L. ... ..	112	86
<i>Vitáceas</i>		
<i>Vitis vinifera</i> L. ... ..	256	219
<i>Gutíferas</i>		
<i>Hipericum tetrapterum</i> L. ... ..	164	185
<i>Oleáceas</i>		
<i>Ligustrum vulgare</i> L. ... ..	143	154
<i>Salicáceas</i>		
<i>Salix alba</i> L. ... ..	196	159
<i>Populus nigra</i> L. ... ..	210	170



Familia	Material verde Y	Material clorótico Y
<i>Ranunculáceas</i>		
Ranunculus acris L. ....	207	186
<i>Platanáceas</i>		
Platanus occidentalis L. ....	226	198
<i>Malváceas</i>		
Hibiscus comunis L. ....	80	92
<i>Rosáceas</i>		
Rosa canina L. ....	200	200
Spiraea prunifolia L. ....	206	152
Rubus fruticosus L. ....	109	82
<i>Papilionáceas</i>		
Cercis siliquastrum L. ....	142	137
Trifolium sp. ....	53	56
<i>Bignoniáceas</i>		
Catalpa bignonioides Walt. ....	294	212
<i>Rutáceas</i>		
Ruta sp. ....	176	140

#### Modificación de la estructura del parénquima clorofílico en relación con la intensidad de la luz

Con el fin de estudiar la influencia de la intensidad de la luz sobre la estructura del parénquima foliar, se han llevado a cabo experiencias de cubrición utilizando material adecuado, que proporcionan dos variedades de *Arachis hypogaea*: Variedad Local (Zaragoza) y Teneese Red.

Los cacahuetes se sembraron en parcelas cuyo suelo tiene un pH, 9; materia orgánica 1,40, carbonatos totales 32,760, y poder clorosante 7,88 (valores expresados en tanto por ciento de materia seca).

La siembra se efectuó en líneas distantes entre sí un metro, y la intensidad de la luz se redujo empleando bolsas negras de algodón de treinta y cinco centímetros de largo y veinte centímetros de ancho, para sombrear ramas enteras durante todo el día.

Se tomaron muestras de material clorótico y verde el mismo día que se hacía la cubrición, y se fueron tomando muestras en días sucesivos de las cubiertas, hasta un máximo de dieciocho días para la variedad Local, y diecinueve días para la variedad Teneese Red. A continuación se descubrieron las ramas, y se siguieron tomando muestras hasta dar por terminada la experiencia.

Se fijaron las muestras en ácido ósmico, se hicieron los cortes en microtomo de parafina y se montaron en bálsamo del Canadá.

Las observaciones se realizaron en un microscopio con dispositivo de contraste de fase (Leitz Wetzlar; Objetivo Pv Apo. 40:1).

En las muestras verdes, las células aparecen muy llenas de plastos. En líneas generales los plastos se presentan casi tangentes a las dos superficies libres de las células. El influjo del fijador sobre las epidermis superiores es mayor que sobre las inferiores.

En las cloróticas los plastos aparecen no tan definidos en los bordes y disminuyen en número. En el contenido celular se encuentra una estructura semigranular. En el parénquima lagunar, los plastos son más definidos que en las empalizadas. El contenido de



la célula no queda tan delimitado como antes; una masa granular ocupa la célula y los contornos de los plastos son poco definidos.

## CUADRO VIII

*Arachis hypogaea: Variedad Local*

Preparación número	
113	Clorótica.
111	Clorótica, 2 días cubierta.
120	Clorótica, 18 días cubierta.
130	Clorótica, 6 días descubierta.
137	Clorótica, 9 días descubierta (se conserva verde).
146	Clorótica, 9 días descubierta (semi verde).
151	Clorótica, 9 días descubierta (totalmente amarilla).
124	Verde.

## CUADRO IX

*Arachis hypogaea: Variedad Teneese Red*

Preparación número	
7	Verde.
23	Clorótica.
26	Clorótica, 2 días cubierta.
40	Clorótica, 9 días cubierta.
52	Clorótica, 19 días cubierta.
66	Clorótica, 5 días descubierta.

Respecto al efecto del fijador sobre la epidermis, en las cloróticas comienza a no ser tan marcado.

Cuando las hojas han estado cubiertas, los plastos aparecen visiblemente marcados y muy claros y definidos, coincidiendo con la estructura descrita por Menke, siendo más convexa la superficie situada hacia el interior de la célula. Contenido celular no grueso y las membranas del parénquima son muy finas. Las células más definidas son las lagunares. Los plastos aparecen apretados, oscurecidos, como si hubiera tenido lugar la misma reacción que en la epidermis que aparece totalmente ennegrecida. Parecen apreciarse ciertas direcciones en la orientación de los plastos. La fijación en las dos epidermis tampoco es tan diferenciada como en las verdes.

En hojas que han permanecido durante más tiempo cubiertas (nueve días), las membranas de las células son también visibles, pero los plastos no son tan claros ni tan abombados como en las de dos días de cubrición, y se presentan más desdibujados. También hay líneas de orientación que se acentúan en las membranas radiales.

Las hojas que han permanecido cubiertas el máximo tiempo de la experiencia son más estrechas, sobre todo se aprecia esta disminución en el tamaño de la empalizada. Se observan dos direcciones preferentes de orientación normales en los plastos y el efecto de la fijación que, antes sólo se presentaba en la epidermis, se extiende a los parénquimas. Los plastos no son tan definidos como en las hojas de los primeros días de cubrición y las células no están tan vacuoladas.



A continuación presentamos algunas fotografías de las preparaciones observadas. Estas fotografías se hicieron con una Leica IIIg con dispositivo microfotográfico adicional Mikas.

#### Infraestructura de cloroplastos de las hojas

Para el estudio de la infraestructura de los cloroplastos, utilizamos porciones de limbo de hojas de cacahuet. El corte se hizo siempre a través del borde de la hoja, por su sección media.

Después de fijadas en solución de ácido ósmico de pH 7,2-7,4, y deshidratadas, fueron imbibidas en mezcla butil-etil metacrilato, según método standard.

Para estudiar la estructura de los cloroplastos libres de almidón, utilizamos hojas de *Arachis hypogaea*, Variedad Teneese Red, cloróticas que habían sido mantenidas en la sombra durante cuarenta y ocho horas por el procedimiento ya descrito de utilizar bolsas de algodón.

Como puede observarse en la fotografía que presentamos, correspondiente a dicha muestra (fotografía número 15), los grana en el cloroplasto parecen difusos internamente pero se aprecia su forma rectangular. Los ejes de los grana forman aproximadamente ángulos rectos con la superficie del plasto, lo que indica un alineamiento paralelo de los grana con la superficie de los plastos.

También puede observarse en esta microfotografía como los tilacoides de una pila se destacan y se unen con las pilas vecinas. Estos perfiles de contacto (Fretwork), unen unos grana a otros solamente cuando estos están próximos.

El sistema de unión se ha demostrado que es más frágil que los grana, pues cuando los grana son separados de cloroplastos aislados, se ve que no están unidos.

En esta microfotografía parece apreciarse un desplazamiento del sistema grana-fretwork. Este desplazamiento también ha sido señalado por Weier (1961) en plantas sometidas a oscuridad.

Asimismo se aprecia cómo los grana son de distinto espesor. Podemos señalar sus dimensiones en el sentido normal del eje de cada grana, teniendo en cuenta que el aumento microscópico de dicha fotografía es de 20.000x y el aumento general (microscópico y fotográfico) es de 40.000x.

Grana A	0,07	$\mu$	
Grana B	0,035	$\mu$	
Grana C	0,08	$\mu$	
Grana D	0,07	$\mu$	
Grana E	0,035	$\mu$	Media 0,049 $\mu$
Grana F	0,02	$\mu$	
Grana G	0,035	$\mu$	

En líneas generales se puede decir que este cloroplasto responde a los modelos clásicos (Wilson, 1961) (T. Elliot Weier, 1961) (Kuyper, 1961) (Thomas, 1958) (Frey-Wyssling, 1955-1958) (Mühlenthaler K, 1957).

La siguiente fotografía (fotografía número 16), corresponde a la misma muestra pero con perfil de corte distinto. El aumento microscópico es de 20.000x y el general de 40.000x. También se aprecian los grana con perfiles de contacto entre ellos, e idéntico desplazamiento del sistema grana hacia un extremo del plasto.

En las fotografías anteriores no se aprecian gránulos osmiofílicos. Estos gránulos pueden apreciarse perfectamente en la fotografía número 17 de 40.000x microscópicos y 80.000x generales. Esta microfotografía corresponde a una muestra de *Arachis hypogaea*, Variedad Teneese Red, clorótica, pero sin estar libre de almidón. Es una fracción de cloroplasto correspondiente a su zona media. La muestra, aunque clorótica y expuesta a la luz, había sido sometida anteriormente a un período de sombreado de diecinueve



días, y tomada la muestra después de cinco días de exposición a la luz. Se observa una estructura lamelar, pero no tan condensada en las formaciones de los grana.

Las fotografías números 18 y 19 corresponden a la Variedad Local (Zaragoza) de *Arachis hypogaea*, sometida a catorce días de cubrición, y de nuevo ha sido sometida a luz intensa. En ambas puede apreciarse gran abundancia de gránulos osmiofílicos y la doble membrana que rodea a cada plasto. La forma ovoidea del plasto, es similar a la de los esquemas clásicos (Kuyper, The Organization of cellular activity, pág. 100, 1962), y se aprecia la estructura lamelar, quizás algo vacuolizada.

En la fotografía número 20 correspondiente también a Variedad Local de *Arachis hypogaea* que ha sido sometida a períodos de cubrición (catorce días), seguidos de exposición a luz intensa (nueve días), se aprecia el núcleo celular así como el nucleolo. Las características de los plastos son similares a las de los anteriores.

De un modo general, las observaciones realizadas con microscopía electrónica de hojas cloróticas de *Arachis hypogaea*, nos muestran una estructura típica de cloroplastos con grana, no habiendo apreciado formaciones concéntricas como las observadas por Wetts-tein (1959) para plantas etioladas, y por Gérola (1962) para plantas enteramente cloróticas. Los gránulos osmiofílicos se hacen extremadamente patentes y abundantes en las hojas expuestas a la luz. No es raro que el sistema de los grana se encuentre un poco desplazado en el seno de los protoplasmas del parénquima de las hojas, como es observable en las hojas que han sido sometidas a períodos de cubrición de dos días. Estos desplazamientos han sido también señalados por Weier (1961) en cloroplastos de *Nicotiana glauca*, libres de almidón.

#### Incremento de lípidos en el parénquima clorofílico

En las observaciones con *Microscopía electrónica* de cloroplastos se pueden observar unos voluminosos granos fuertemente osmiofílicos que, aunque no está aclarado en la bibliografía suficientemente el fenómeno, se supone son lípidos en combinación con el osmio, y no simplemente osmio reducido.

Estos glóbulos lipídicos se hacen mucho más numerosos y aparentes en las muestras cloróticas.

#### Reacciones histoquímicas

La abundancia de estos voluminosos granos osmiofílicos, nos indujo a identificar histoquímicamente los lípidos sobre material fresco, utilizando la mezcla Sudán III y IV. Los glóbulos lipídicos eran más abundantes en el material clorótico que en el verde.

Con estos antecedentes llevamos a cabo determinaciones cuantitativas de grasas, comprobando que el contenido en lípidos es inferior, sin embargo, en el material clorótico que en el normal (verde).

La consideración de estos resultados nos induce a pensar en un proceso similar al de *lipofanerosis* en que los lípidos se revelan como finas gotitas fácilmente tingibles por colorantes histoquímicos habituales, cuando los protoplasmas han experimentado alteraciones tales como hidrólisis o desnaturalización, no siendo perceptible este fenómeno en las células normales.

El material en que con más claridad se nos puso de manifiesto este proceso corresponde a *Mirtus comunis*, verde y clorótico, y *Pitosporum tobira*, verde y clorótico. Posteriormente hicimos determinaciones con *Arachis hypogaea*, llegando a las mismas conclusiones.

Los resultados de las determinaciones cuantitativas se expresan en el cuadro X.



CUADRO X

<i>Material</i>	<i>Síntomas</i>	<i>Grasa</i> %
Mirtus comunis ... ..	Verde	3,4
Mirtus comunis ... ..	Clorótico	2,8
Pitosporum tobira ... ..	Verde	10,4
Pitosporum tobira ... ..	Clorótico	8,9
Arachis hypogaea ... ..	Verde	4,3
Arachis hypogaea ... ..	Clorótico	3,8

Posteriormente realizamos determinaciones cuantitativas de lípidos sobre la misma experiencia de cubrición en dos variedades de *Arachis hypogaea*, utilizadas para el estudio de la modificación de la estructura del parénquima clorofílico en relación con la intensidad de la luz.

Los resultados obtenidos los presentamos en los cuadros XI y XII.

CUADRO XI

*Arachis hypogaea: Variedad Local*

<i>Muestra</i> <i>número</i>			<i>Grasa</i> %
7	Clorótica		1,8
5	Id.	2 días cubierta ... ..	2,1
8	Id.	5 días cubierta ... ..	2,07
10	Id.	9 días cubierta ... ..	2,7
12	Id.	13 días cubierta ... ..	2,1
14	Id.	18 días cubierta ... ..	2,8
18	Id.	6 días descubierta ... ..	1,8
21, 22, 23	Id.	9 días descubierta ... ..	2,5
15	Verde		2,75

CUADRO XII

*Arachis hypogaea: Variedad Tendese Red*

<i>Muestra</i> <i>número</i>			<i>Grasa</i> %
2	Clorótica		2,95
6	Id.	2 días cubierta ... ..	2,4
11	Id.	9 días cubierta ... ..	3,9
13	Id.	13 días cubierta ... ..	3,6
17	Id.	19 días cubierta ... ..	2,7
19	Id.	5 días descubierta ... ..	2,88
1	Verde		3,64
16	Id.		4,11
1	Id.		3,2
II	Clorótica		2,3
V	Id.	10 días descubierta ... ..	2,6



## V. Discusión

El fenómeno de clorosis por su repercusión en los cloroplastos, está caracterizado por la superposición de dos efectos:

- a) clorosis motivada por las características del suelo,
- b) destrucción de la clorofila por la luz intensa.

Las dos causas participan en el proceso de despigmentación sufrido por el material vegetal estudiado por nosotros.

En la región en que trabajamos (valle del Ebro), las características del suelo coinciden con las señaladas para la presentación del manganeso en formas no asimilables (Fujimoto y Sherman, 1948), ya que los valores de pH son superiores a 7; el contenido en materia orgánica es bajo (M. O.  $\approx 1-2$ ), la cantidad de carbonatos totales es alta, así como es elevado el poder clorosante.

El diagnóstico visual hace suponer que la deficiencia de manganeso se presenta, ya que puede observarse en las bases de las ramas una clorosis foliar intervenal, comenzando cerca de las márgenes de la hoja y extendiéndose hacia la vena central, (Wallace, 1951).

En esta región se había comprobado la existencia de la deficiencia de hierro con síntomas de aguda clorosis, y hemos podido comprobar mediante determinaciones analíticas, la participación del manganeso en estas clorosis calcáreas inducidas, tanto en árboles frutales como en vegetación espontánea y ornamental (cuadros I, II, III, IV, V).

Los resultados obtenidos en nuestras determinaciones muestran que la deficiencia de manganeso se presenta, no sólo en aquellas plantas cuyo diagnóstico visual lo hacía presuponer, sino también en aquellas otras francamente cloróticas cuyos síntomas podrían ir enmascarados por los de la deficiencia de hierro.

La alta intensidad de luz también influye en el proceso de despigmentación, y así, se ha comprobado para *Arachis hypogaea* que la influencia de la clorosis calcárea sumada a la alta intensidad de luz recibida (650 f. c. de luz reflejada) (1), reducen el contenido de clorofila en un cincuenta por ciento (Díez Altares, 1958). Al disminuir la intensidad de la luz en un noventa y ocho por ciento, aproximadamente, se produce ya a las veinticuatro horas de iniciada la experiencia, un reverdecimiento apreciable, elevándose el nivel de clorofila en un sesenta por ciento aproximadamente por término medio, en un período de cuatro a cinco días, llegando a rebasar el contenido de clorofila de las no cloróticas.

El sistema clorofílico formado en luz débil es muy lábil. En efecto, exponiendo a la luz hojas cloróticas en que se ha elevado el contenido de clorofila por sombreado, tiene lugar una disminución rápida del contenido en clorofila, llegando a alcanzar valores incluso más bajos que los de las hojas cloróticas.

Asimismo, se ha podido comprobar que la relación clorofila *b*/clorofila *a* es más alta en las hojas sometidas a luz difusa (cubierta), que en las que permanecen en condiciones naturales (verdes y cloróticas). Esta relación aumenta, a la vez que la clorofila total, al aumentar el número de días de cubrición. Cuando las hojas que han permanecido en luz débil se someten a luz natural intensa, la relación clorofila *b*/clorofila *a* experimenta un descenso al aumentar el número de días de exposición.

La relación clorofila *b*/clorofila *a* es más alta en las hojas verdes que en las cloróticas; cuanto mayor es la clorosis son más bajos los valores de dicha relación.

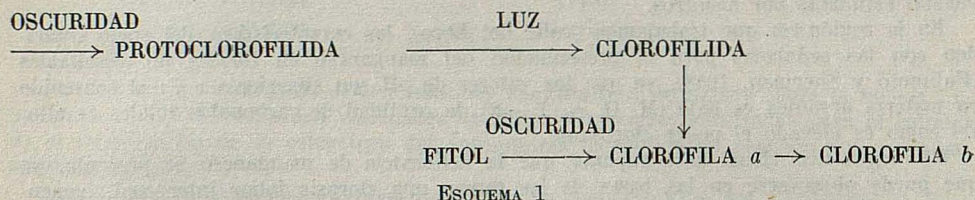
Si consideramos la pérdida de clorofila por el sólo efecto de las deficiencias, pudiera interpretarse la clorosis como perturbación de la síntesis clorofílica bajo la hipótesis del efecto catalítico de los metales sobre los procesos encimáticos, hipótesis que sustentan J. Wolk, Frank A. Gilbert (1950) y Stenuit (1955) entre otros.

(1) Candela pie (f. c.).



Pero no sólo la deficiencia, sino también el *factor luz* intervienen decisivamente acentuando los síntomas de clorosis, siendo interpretado el fenómeno en el sentido de que la luz destruye la clorofila por fotooxidación (Koski, 1950), precedida de la destrucción de la sustancia proteínica protectora, en las condiciones creadas por un alto potencial de óxido-reducción (Gerretsen, 1950). También Virgin (1955) demostró a altas intensidades de luz se produce menos clorofila, fenómeno que atribuye a la destrucción del pigmento y no a la falta de formación del mismo.

Por A. A. Schlik et al. (1962), ha sido propuesto el siguiente esquema para la formación de clorofila en plantas etioladas.



En concordancia con este esquema la luz solamente interviene en la formación de clorigilida, siendo el receptor la protoclorigilida. Sin luz, por tanto, no hay formación de clorigila al no haber previa formación de clorigilida. Sin embargo en nuestras experiencias sobre plantas deficientes, al cubrir aumenta el contenido en clorigila; esto nos induce a pensar que efectivamente lo que se evita es la descomposición. De análoga manera, si una planta anteriormente cubierta se expone a la luz, tiene lugar la disminución de clorigila *b*. Al no intervenir la luz, según el esquema anterior, en la formación de clorigila *b* a partir de clorigila *a*, parece evidente que la disminución de clorigila debe interpretarse en el caso de plantas deficientes como una descomposición.

Así pues, para las plantas deficientes con que hemos experimentado, y de acuerdo con Goodwin y Owens (1947), Smith (1948 y 1954), Blaauw-Jansen y col. (1950), Koski (1950) y Virgin (1956) y otros, nos inclinamos a interpretar la despigmentación como un *proceso de fotodescomposición de la clorigila*, y no de falta de formación de la misma.

La descomposición de la clorigila por la luz parece verificarse *sin detrimento del mecanismo productor de clorigila* puesto que cuando se reduce la intensidad luminosa vuelve a funcionar dicho mecanismo formándose el pigmento.

Sin embargo, han sido observadas por Gray (1960) alteraciones en las células por efecto de la luz visible, concretamente en cloroplastos. Estas alteraciones se producen también con luz ultravioleta, siendo, en este caso, el proceso fotorreversible; es decir, que se observa una parcial restauración al ser expuestas de nuevo a la luz visible. En el caso de exponerse a la acción de radiaciones ionizantes no se aprecia reversibilidad.

En nuestras experiencias sobre reverdecimiento de plantas cloróticas por disminución de la intensidad de la luz, se ha puesto de manifiesto una modificación en la estructura del parénquima foliar, que atribuiremos a la radiación visible en tanto no conozcamos cuantitativamente el espectro de nuestra región.

Todas nuestras experiencias han sido llevadas a cabo en el campo, es decir en condiciones climáticas naturales. El estudio del espectro solar en sus aspectos cualitativo y cuantitativo preocupa a los científicos del mundo dada la influencia de las radiaciones en las diversas actividades vitales.

No sería difícil plantear experiencias en condiciones deliberadamente controladas para ser realizadas por ejemplo en un phytotrón, en nuestro caso iluminando con longitudes de onda determinadas, para llegar a obtener datos interesantes sobre el efecto de la clase e intensidad de la radiación en la descomposición de las clorigilas.

Nos hemos limitado a disminuir la intensidad del espectro visible de la luz, habiendo observado, como efecto de esta disminución, una *modificación en la estructura del parénquima foliar*.



En las muestras verdes las células aparecen muy llenas de plastos, situados éstos casi tangentes a las superficies radiales de las células.

En las cloróticas, los plastos aparecen con contornos menos definidos y disminuyen en número. Cuando las hojas han sido cubiertas dos días, por ejemplo, los plastos aparecen visiblemente marcados coincidiendo con las estructuras típicas descritas por primera vez por Menke. Los plastos más definidos son los del parénquima lagunar. En hojas que han permanecido durante más tiempo cubiertas, los plastos no son tan patentes ni tan convexos como en las anteriores de dos días de cubrición. Por último en las hojas que han permanecido cubiertas el máximo tiempo de la experiencia (diecinueve días), los plastos tampoco tienen los contornos tan definidos.

En las hojas que después de haber sido cubiertas vuelven a exponerse a la luz, la estructura del parénquima es bastante similar a las de las cloróticas primitivas.

En estas experiencias ha podido observarse que en las hojas cubiertas se aprecian ciertas direcciones en la orientación de los plastos. Las direcciones de orientación son preferentes en dirección normal a la superficie de las hojas. En las hojas que han permanecido cubiertas el máximo tiempo se observan dos direcciones de orientación casi normales de sus plastos.

Esta orientación de los plastos acentuada en las paredes laterales, a nuestro parecer, es coincidente con la denominada parastrofia (Handbuch Naturwissenschaftler B.7).

Estos movimientos fototácticos han sido observados por Zurzycki (1962) en experiencias sobre *Lemna trisulca* y en líneas generales nuestras observaciones son coincidentes con aquellas.

En el caso de las hojas cloróticas, la disposición parastrófica que hemos observado parece la más natural como disposición que tiende a reducir el efecto perjudicial del exceso de luz incidente. Es conocida la participación de la luz en la orientación de los plastos que adoptan dentro de las células normales las disposiciones más adecuadas para el aprovechamiento máximo de la luz incidente, que absorbida por la clorofila se emplea primeramente en la excitación de electrones de un compuesto de proteínas rico en hierro, denominado ferredoxina por Arnon (1963).

Estas observaciones nos inclinan a suponer con Gray (1960), que las células que están habitualmente expuestas a la luz tienen medios de protección contra las alteraciones producidas por dicho agente.

Nuestro propósito es determinar qué grado de perturbación pueden producir la acción simultánea de las deficiencias de hierro y manganeso, y las clorosis acentuadas por grandes intensidades de luz en la estructura del parénquima foliar.

Un estudio más profundo de esta acción perturbadora de la luz intensa sobre la estructura del parénquima foliar, en el caso de plantas deficientes, lo hemos realizado con ayuda de la Microscopía electrónica.

En líneas generales las micrografías electrónicas de los cloroplastos de nuestro material son concordantes con las clásicas, que evidencian que están constituidos por una doble membrana que contiene una matriz relativamente homogénea denominada estroma, en la cual están embebidos unos gránulos (grana).

El estroma es un sistema lamelar constituido por unas series de dobles lamelas cerradas y entre este sistema de dobles lamelas aparecen otras más pequeñas que tienen el diámetro de los grana visibles en el microscopio óptico.

Es llamativa la presencia de unos glóbulos, como ya hemos señalado en la Introducción (pág. 10), que algunos investigadores no los identifican y para otros son de naturaleza lipídica.

El desarrollo de las estructuras lamelares ha sido estudiado, y según Kuyper (1962), la luz juega un papel decisivo en el crecimiento y diferenciación de las lamelas y de los grana.

La influencia de períodos de luz y oscuridad en la organización de los plastos ha sido estudiado mediante Microscopía electrónica por Wettstein (1959) realizando observaciones sobre plantas de *Phaseolus vulgaris* sometidas durante el crecimiento a perio-

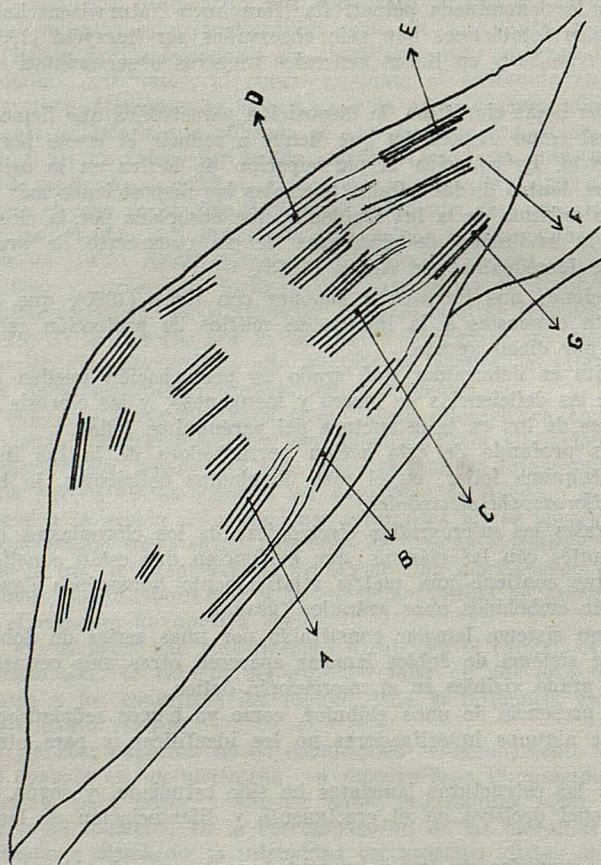


dos de oscuridad seguidos de luz y observa una rápida organización de la estructura de los plastos y formación de los grana y distingue los siguientes pasos:

- 1) Síntesis de vesículas dentro del primordio plastidial.
  - 2) Agregación de estas vesículas para formar cadenas sencillas de vesículas interconectadas.
  - 3) Ordenación y fusión de las cadenas para formar dobles membranas paralelas o lamelas.
  - 4) Multiplicación de las lamelas.
  - 5) Crecimiento y diferenciación de las lamelas en los grana y estroma lamelar.
- Este desarrollo está bajo el control de muchos genes, y se originan mutaciones que lo bloquean.

Estudios bioquímicos indican que el Mutante Xanta-10 presenta una estructura lamelar no obstante el aparente bloqueo en la síntesis de clorofila, y esto sugiere que el desarrollo de lamelas puede ser independiente de la síntesis de clorofila.

Tenemos por tanto que para plantas etioladas y mutantes se produce un bloqueo de los precursores de la clorofila y preferentemente los plastos adoptan unas formas concéntricas.



ESQUEMA 2





Foto 1. — Preparación núm. 113.

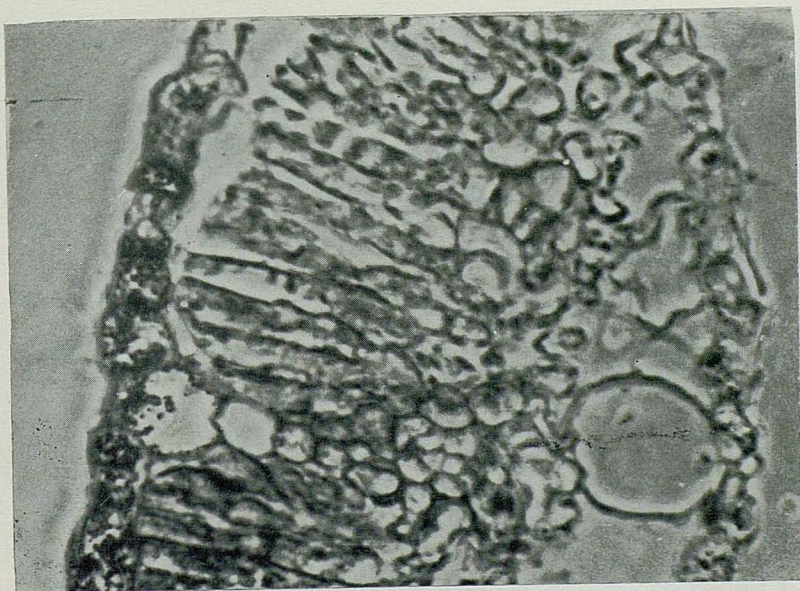


Foto 2. — Preparación núm. 111.



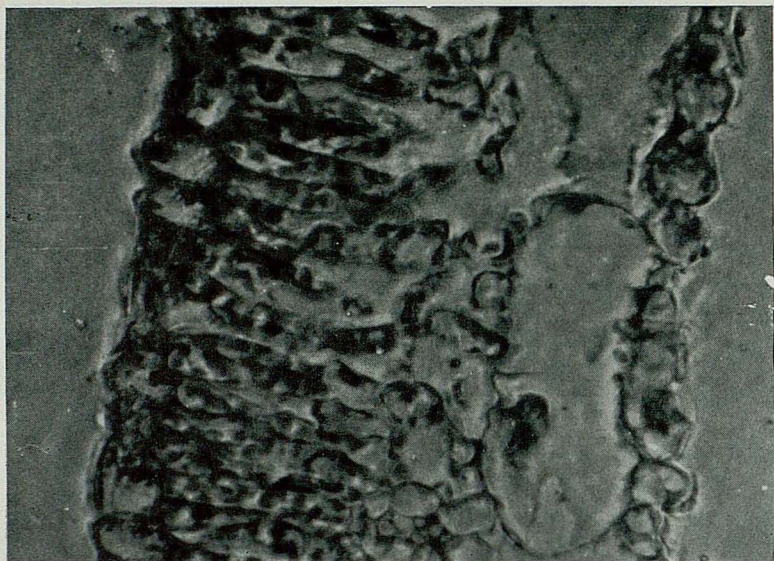


Foto 3. — Preparación núm. 120.

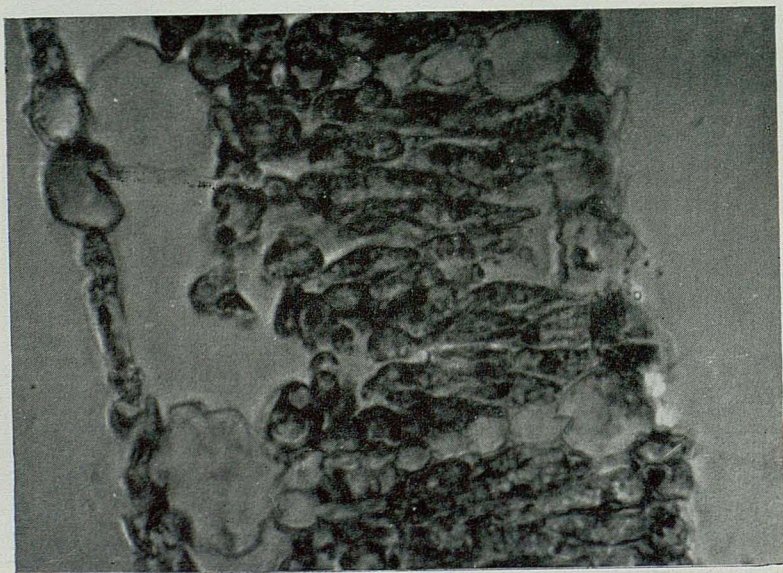


Foto 4. — Preparación núm. 130.



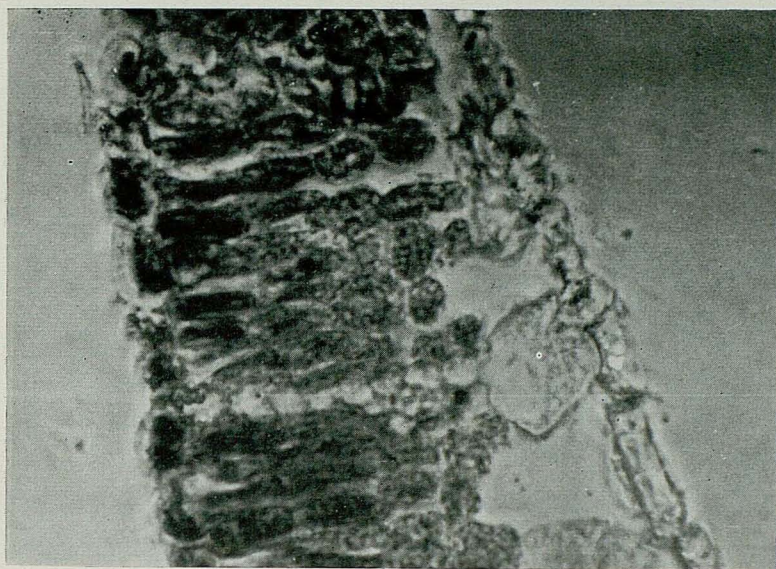


Foto 5. — Preparación núm. 137.

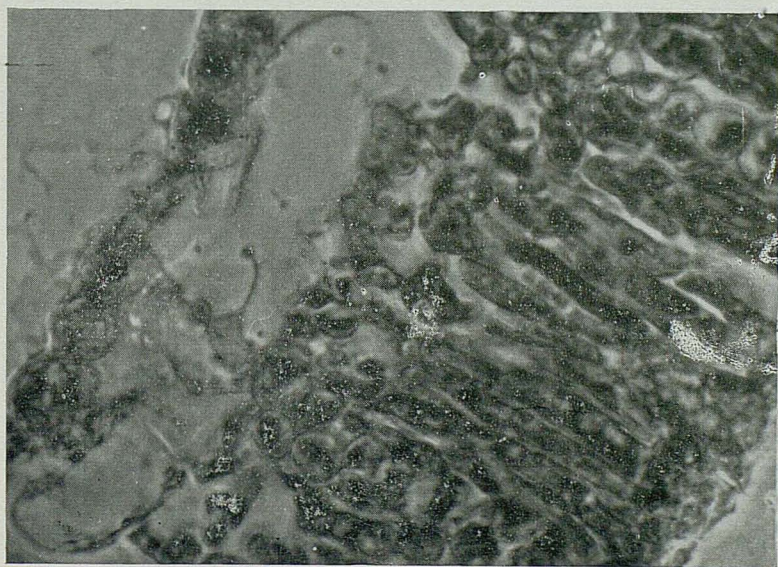


Foto 6. — Preparación núm. 146.



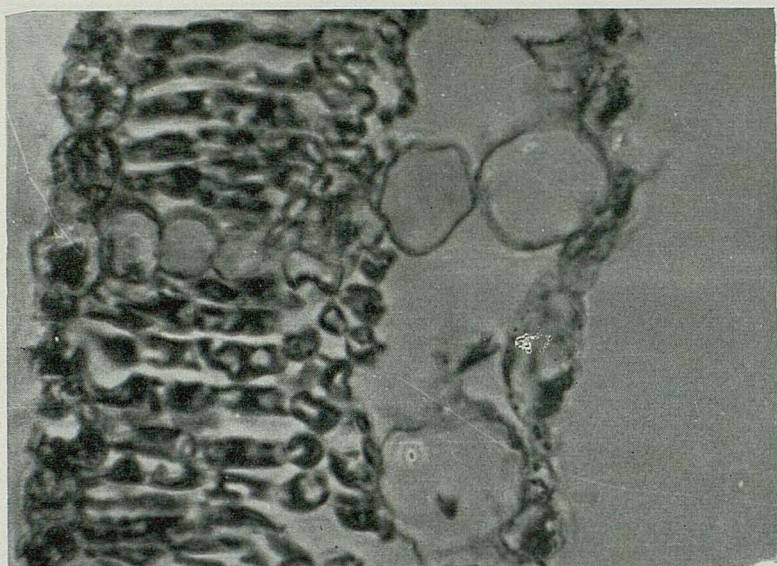


Foto 7. — Preparación núm. 151.



Foto 8. — Preparación núm. 124.



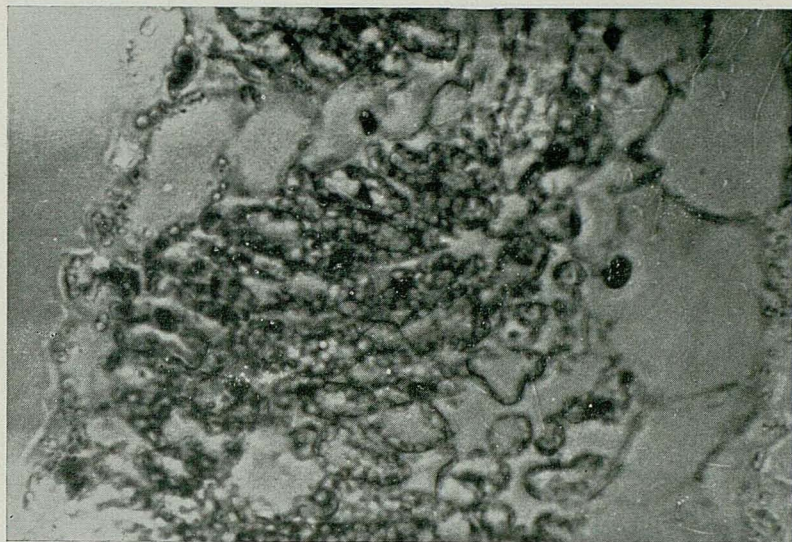


Foto 9. — Preparación núm. 7.

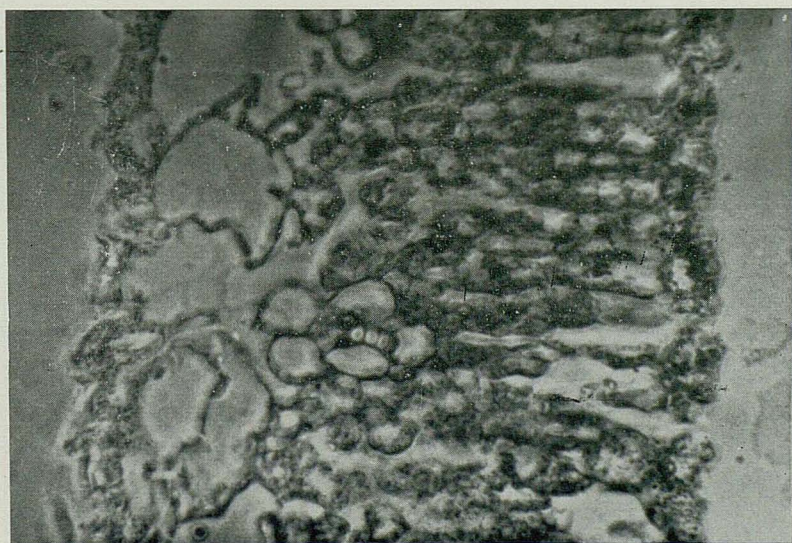
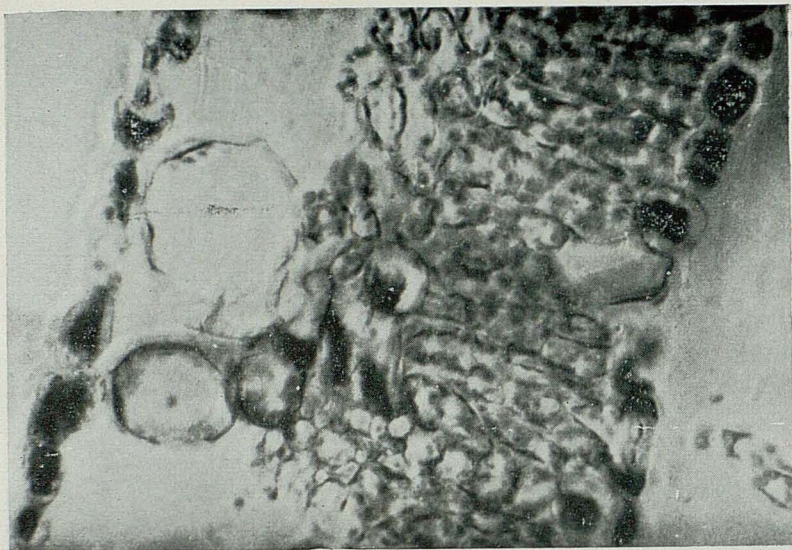


Foto 10. — Preparación núm. 23.





Foro 11. — Preparación núm. 26.



Foro 12. — Preparación núm. 40.



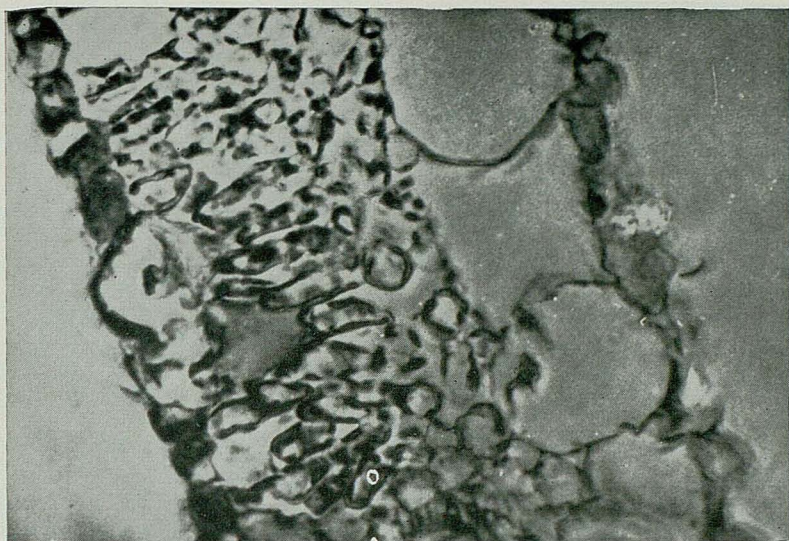


Foto 13. — Preparación núm. 52.

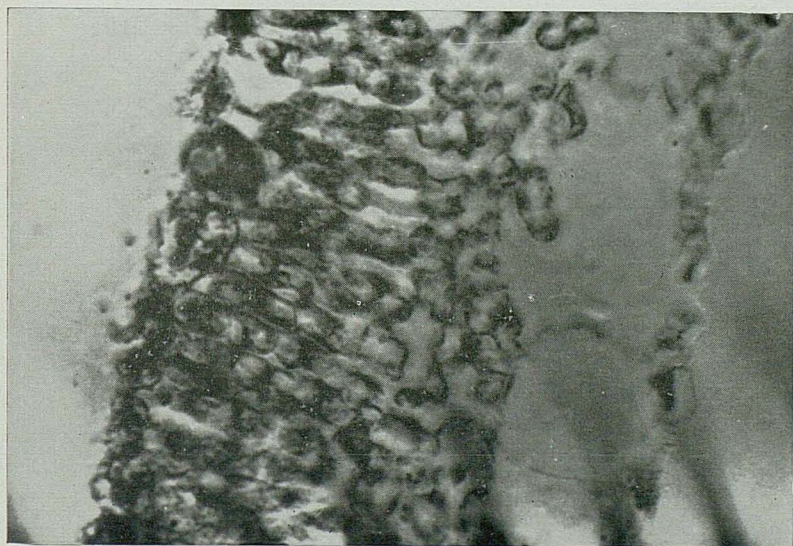


Foto 14. — Preparación núm. 66.





Foto 15





Фото 16





Foto 17





Фото 18



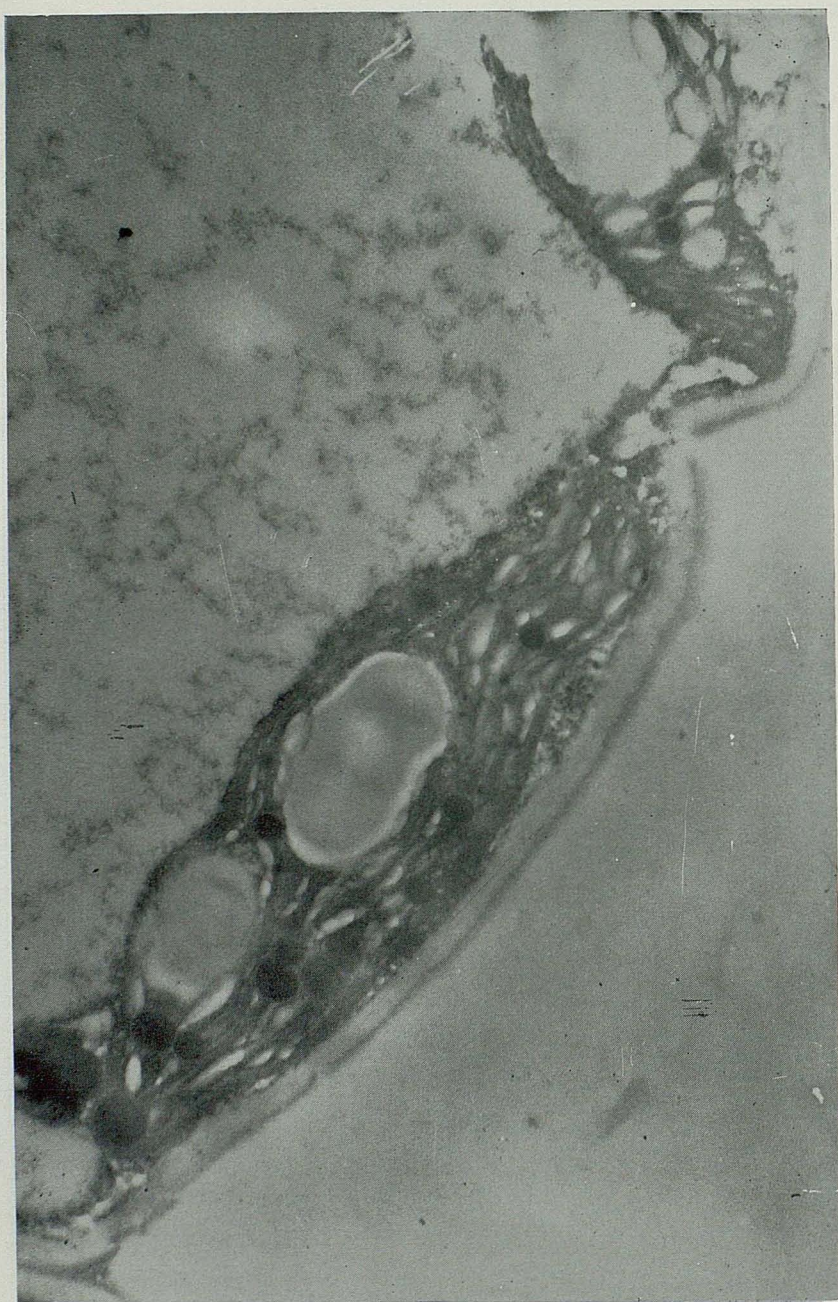


Фото 19



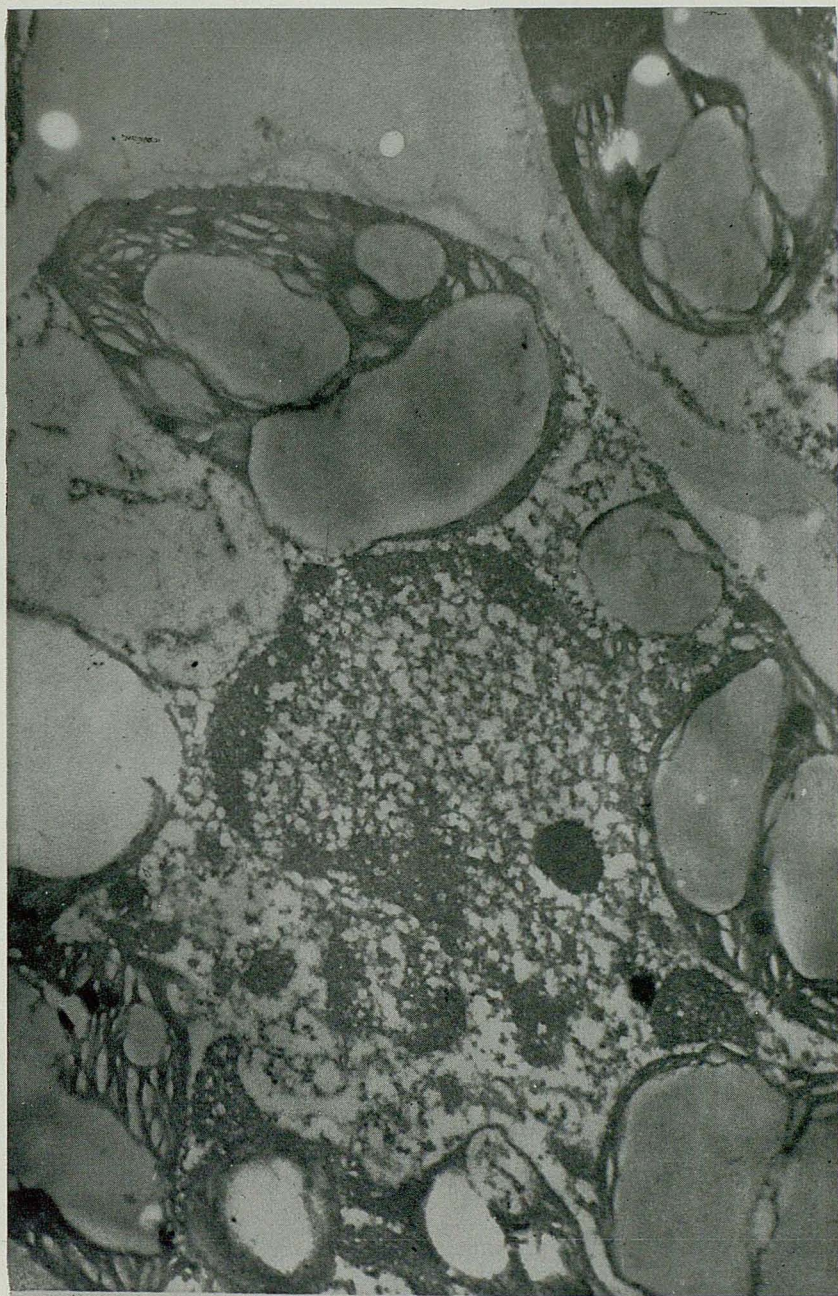


Foto 20



En el caso de las plantas deficientes en hierro y manganeso estudiadas por nosotros, ya hemos señalado cómo la despigmentación la interpretamos como un proceso de fotodescomposición, pero en las observaciones hechas con Microscopía electrónica, no hemos encontrado formas lamelares concéntricas, sino que los plastos de plantas deficientes muestran una estructura que puede acomodarse a la típica de los plastos con grana.

Así, por ejemplo, la observación con microscopio electrónico de hojas cloróticas de *Arachis hypogaea* variedad Teneese Red, de las que había sido eliminado el almidón por cubrición (dos días) y en las que se había apreciado un reverdecimiento como consecuencia de no estar sometidas a la acción de luz intensa, pone de manifiesto que la estructura del plasto no difiere esencialmente del esquema clásico de cloroplastos con grana, Esquema 2.

Por cubrición de nuestro material de estudio, no esperábamos una reorganización de la estructura de los cloroplastos, ya que en el desarrollo de las estructuras lamelares como parece comprobado, juega un papel decisivo la luz (Kuyper, 1962), y, por tanto, es lógico pensar que el grado de organización del cloroplasto a los dos días de cubrición corresponda al del material clorótico en condiciones naturales de iluminación.

La luz produce alteraciones estructurales en los cloroplastos (Gray, 1960). También la luz ultravioleta y las radiaciones ionizantes producen estos daños, pero en el caso de ser ultravioleta se observa una parcial restauración por nueva exposición a la luz visible, cosa que no se aprecia cuando la alteración es producida por radiaciones ionizantes.

También Stepanov (1963), al hablar de la influencia de las radiaciones ionizantes sobre las plantas, señala las variaciones que pueden tener lugar en los plastos sin llegar a desintegrarse en gránulos, formándose después nuevos plastos que difieren en la forma y en el tamaño de los iniciales.

Los grana son más resistentes que las otras partes del plasto para la luz ultravioleta (Chessin, 1960).

Budnitskaya (1960), ha determinado que la radiación ionizante produce cambios bioquímicos que dan como resultado una alteración de los procesos metabólicos. Estos cambios bioquímicos pueden ser detectados antes que la alteración estructural se haga patente.

Budnitskaya y colaboradores (1958), han observado que en hojas de judía hay cambios, por efecto de la radiación ionizante, en los lípidos libres y enlazados. En la fracción libre, correspondiente a hojas irradiadas, la cantidad de peróxidos es mucho mayor que en las no irradiadas. Esta acumulación de peróxidos lipídicos puede jugar un importante papel en el daño sufrido por las plantas bajo el efecto de la irradiación.

En las plantas deficientes ya hemos visto cómo la luz visible produce descomposición de la clorofila y modificación de la estructura del parénquima foliar, aún cuando no hemos observado aparentemente modificaciones muy grandes en la infraestructura de los cloroplastos, ya que ésta puede acomodarse a la típica de los plastos con grana. En esto último no diferirían, en relación con las características de la luz de nuestra región, de lo que señala Chessin para la luz ultravioleta, para la que los grana son más resistentes que las otras partes de los cloroplastos.

También concuerda con lo señalado por Gérola (1962) para melocotoneros parcialmente cloróticos, en los que observa la modificación de la infraestructura de los cloroplastos, más o menos acentuada según la intensidad de la clorosis.

En nuestro caso, quizás, una clorosis más aguda pudiera modificar más profundamente la infraestructura del plasto.

En observaciones histoquímicas sobre cortes de hojas cloróticas de *Mirtus comans*, *Pitosporum tobira* y *Arachis hypogaea*, fijadas y tratadas con mezcla Sudán III y IV, pudo apreciarse una mayor abundancia de glóbulos lipídicos en el material clorótico que en el verde, que de momento nos hizo pensar en una mayor abundancia de grasas en el material clorótico.

Realizadas determinaciones cuantitativas, siempre obteníamos valores inferiores para el material clorótico.



El contenido en grasa total extractable por éter de petróleo de 70-90 viene representado en el cuadro XIII.

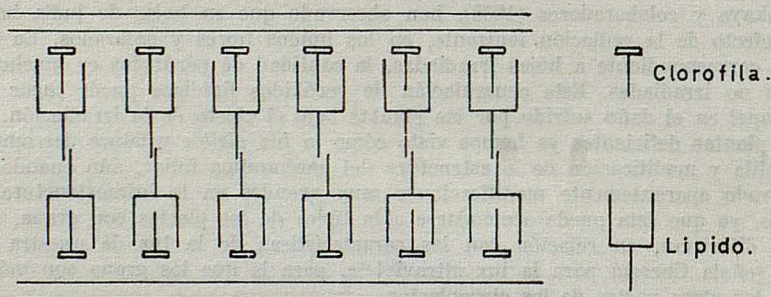
CUADRO XIII

Material	Hojas verdes Grasa %	Hojas cloróticas Grasa %
Mirtus comunis ... ..	3'4	2'8
Pitosporum tobira ... ..	10'4	8'9
Arachis hypogaea Var. Local ...	4'3	3'8

También la Variedad Teneese Red de *Arachis hypogaea* empleada en nuestras experiencias, muestra diferencias en el contenido en grasa según sea material clorótico o verde.

Estos dos hechos: la mayor abundancia de glóbulos lipídicos, y el menor contenido en grasa total, no encierran contradicción, según nuestro parecer. Al perturbarse la función clorofílica, como consecuencia de las deficiencias y de la fotodescomposición de la clorofila, es lógico sea menor el contenido en grasas en el material clorótico que en el verde. Por otra parte, la mayor abundancia de glóbulos lipídicos en el material clorótico nos induce a pensar en un efecto semejante a una lipofanerosis, en que por efecto de la fotodescomposición de la clorofila de las capas de los grana, se liberen lípidos y se hacen patentes como finas gotitas fácilmente tingibles por los colorantes de las grasas.

Apoyamos nuestro supuesto en la estructura de los plastos: Frey-Wyssling (1953) propuso como resultado de los estudios previos de Menke y de los suyos propios sobre birrefringencia, que los cloroplastos están constituidos por veinte o treinta capas paralelas de lípidos separadas de capas de proteínas por películas monomoleculares de clorofila. La microscopía electrónica ha confirmado este esquema núm. 3.



ESQUEMA núm. 3.

La clorofila de estas capas monomoleculares es clorofila *b* y clorofila *a*. En el caso de *Arachis hypogaea* la relación es

$$\text{clorofila } b/\text{clorofila } a \simeq 0'3$$

Así por ejemplo para la Variedad local los valores de dicha relación para material verde son de 0'39, de clorótico 0'36 y de hojas cubiertas 0'40; viéndose como es inferior el valor en las hojas que permanecen en condiciones naturales que en las que están sometidas a luz difusa.

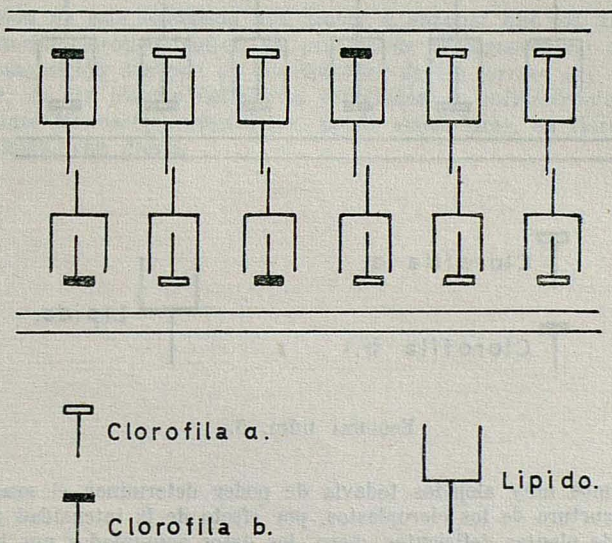


Esta labilidad de la clorofila *b* en los casos de clorosis objeto de nuestro estudio, es la que nos ha inducido a considerar la repercusión de la descomposición de las clorofilas contenidas en los grana en la alteración de las estructuras de los cloroplastos.

No hemos encontrado en los múltiples esquemas propuestos en la bibliografía para la estructura de los cloroplastos, ninguna referencia que pormenorice la disposición relativa de las dos clorofilas *a* y *b* en las capas monomoleculares de los grana, sino de la clorofila en general, sin distinción.

En nuestro caso conocemos la relación entre ellas  $\approx 1/3$  (*Arachis hypogaea*).

Imaginemos un esquema núm. 4 orientador de la constitución de las lamelas de los cloroplastos teniendo en cuenta las dos clases de clorofila y su relación 1/3.



ESQUEMA núm. 4

Al no ser igual la proporción inicial de ambas clorofilas, y mostrando mayor labilidad para la luz la clorofila *b*, es verosímil pensar que aunque la estructura fundamental del cloroplasto no quede modificada (esquema núm. 5), dada la estabilidad a la luz del estroma, sí que puede ocurrir que al descomponerse parte de la clorofila, queden liberadas moléculas de lípidos, dando lugar a un fenómeno semejante a los descritos como lipofanerosis.

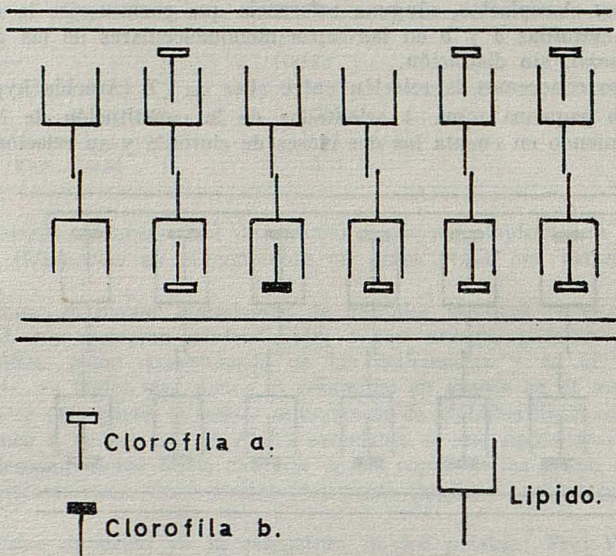
Así pues, la interpretación que damos a esta lipofanerosis es: que el material susceptible a la clorosis, al recibir un exceso de luz sufre una parcial destrucción, desorganizándose la fracción lipídica de los cloroplastos, aunque en esencia no se modifique la estructura, de acuerdo con nuestra idea expuesta anteriormente de que la descomposición de la clorofila por la luz se verifica sin detrimento del mecanismo productor de clorofila.

Estas consideraciones nos inclinan a sustentar la hipótesis siguiente: a pesar de que el contenido total en lípidos es menor en el material clorótico que en el verde, una fracción se pone de manifiesto en forma de glóbulos, como consecuencia de la fotodescomposición de moléculas de clorofila con las que está orientado.

Respecto a la naturaleza química de los lípidos liberados por aquel fenómeno, sólo sabemos que son grasas neutras. Lo que hemos denominado grasa total es la extractable por éter de petróleo 70-90 o "extracto etéreo", porque la naturaleza química de los



lípidos extractados de cloroplastos es extremadamente complicada, denotándose la existencia del difosfatidil glycerol (Benson y Schickland, 1960), acompañado de fosfatidil inositol, lecitina y cefalina (Wintermans, 1960) así como galactolípidos y sulfolípidos.



ESQUEMA núm. 5.

Así pues, estamos muy alejados todavía de poder determinar el grado de desorganización de la estructura de los cloroplastos, por efecto de la intensidad de las radiaciones en los casos de plantas deficientes; pero, los datos acumulados nos hacen sustentar la hipótesis de que en los casos de clorosis, objeto de nuestro estudio la intensidad de la luz visible actúa no sólo en la modificación de la estructura del parénquima clorofílico sino también en la íntima estructura del cloroplasto. Dado que la clorofila está soportada en los grana, es lógico pensar que al verificarse preferentemente la fotodescomposición de la clorofila *b*, el material lipídico que se halla intercalado en la estructura de dichos grana queda parcialmente liberado, lo que da origen a esa mayor abundancia de los glóbulos lipídicos, puesta de manifiesto con las técnicas histoquímicas y subsiguientes observaciones microscópicas.

## VI. Resumen

En los casos de clorosis conjunta por deficiencias de hierro y manganeso inducidas, se acentúa la descomposición de la clorofila por influencia de grandes intensidades de luz, debido probablemente a una fotooxidación. La clorofila *b* (forma más oxidada) tiene una mayor labilidad a la luz que la clorofila *a*.

La descomposición de la clorofila por la luz parece verificarse sin detrimento del mecanismo que participa en la formación de clorofila, puesto que cuando se reduce la intensidad luminosa se produce de nuevo un reverdecimiento de las hojas cloróticas.

En general, en todos los casos observados por nosotros histológica e histoquímicamente, se aprecian diferencias en las estructuras de los parénquimas clorofílicos al comparar el material clorótico y verde.



La luz produce modificaciones en la estructura del parénquima del material clorótico, y en los procesos de reverdecimiento por disminución de la intensidad luminosa. Los plastos al principio aparecen visiblemente delimitados, y en períodos largos de cubrición no están definidos.

En las *hojas cubiertas* se aprecian direcciones preferentes en la orientación de los plastos (parastrofia).

En el aspecto bioquímico, el material clorótico tiene menor contenido en grasas que el verde. Sin embargo, mediante observaciones histoquímicas puede apreciarse una mayor abundancia de glóbulos lipídicos en las hojas cloróticas que en las verdes, fenómeno que interpretamos como semejante a una lipofanerosis, perceptible sólo en células no normales.

La observación de este fenómeno nos induce a suponer que los grana de los cloroplastos del material clorótico, sufren un proceso de desorganización como consecuencia de la fotodescomposición desigual de las clorofilas de las formas *a* y *b*.

No obstante, en las plantas deficientes estudiadas, la infraestructura de los plastos deducida mediante Microscopia electrónica, puede acomodarse, en líneas generales, a la típica de los plastos con grana.



## BALANZA PARA LA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADES MAGNETICAS\*

P O R

FERMÍN GÓMEZ BELTRÁN y SANTIAGO ALVAREZ PÉREZ

Cátedra de Óptica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

### Introducción

Se ha construido en la Facultad de Ciencias de Zaragoza (Departamento de Física Fundamental) una instalación para la medida de susceptibilidades magnéticas en cuerpos paramagnéticos instalación que, en la actualidad, funciona adecuadamente y con la que se está llevando a cabo un programa de trabajo relacionado con las características estructurales de distintos complejos de algunos elementos de transición. Creyendo que una somera descripción de las soluciones dadas al problema de disponer de una instalación de medida pudiera ser interesante para algún otro laboratorio en que se pretenda utilizar, o se utilice ya, esta técnica, la publicación del trabajo que sigue no parece ociosa y, por ello, presentamos aquí el resumen de lo que ha constituido la memoria de Tesis Doctoral del Dr. S. Alvarez Pérez.

### Elección del método de medida de susceptibilidades

De los dos métodos de medida más comúnmente empleados en la determinación de susceptibilidades magnéticas elegimos el de Faraday a causa de que permite una más fácil adaptación al aparato medidor de los accesorios necesarios para el trabajo a bajas temperaturas.

La instalación que hemos construido se va a utilizar en temas de trabajo como los siguientes:

a) Determinación de momentos magnéticos de complejos de los elementos de transición y de su variación con la temperatura, con el fin de estudiar aspectos de la "Teoría del campo de los ligandos" relacionados con la estereoquímica de los iones o moléculas de la primera esfera de coordinación.

b) Antiferromagnetismo de sales.

c) Comportamiento magnético de radicales libres.

En todos ellos es muy importante el conocimiento de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura y, dado que según la ley de Curie aquella crece al disminuir ésta, parece más conveniente su estudio en la zona de las bajas temperaturas.

\* Este trabajo es un resumen de la Tesis Doctoral del Dr. D. Santiago Alvarez Pérez.



Según el método de Faraday

$$f_z = \chi m H \frac{\partial H}{\partial z}$$

en que:

$f_z$  = fuerza a medir en la dirección del eje z.

$\chi$  = susceptibilidad magnética.

$m$  = masa de la muestra.

$H$  = intensidad del campo magnético exterior.

$\frac{\partial H}{\partial z}$  = variación de  $H$  en la dirección z.

Si se conocen  $m$  y  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  y se mide  $f_z$  se puede obtener  $\chi$ .

Para que la aplicación de esta fórmula sea correcta es preciso que la muestra de la sustancia sea puntual, que esté en vacío y que su situación en el campo magnético exterior corresponda al punto en que  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  es máximo.

Además, con el fin de anular  $f_x$  y  $f_y$ , es preciso que el campo magnético externo sea simétrico en las direcciones  $OX$  y  $OX'$  así como en las  $OY$  y  $OY'$ . Finalmente, para conseguir una  $f_z$  elevada con la mínima cantidad de sustancia, el electroimán productor del campo magnético externo debe de poseer las piezas polares más adecuadas para

obtener un alto valor de  $\frac{\partial H}{\partial z}$  valor que, por otra parte, debe de ser lo más compatible posible con un cierto volumen del espacio en que  $H$  sea constante. En otras palabras, la curva representativa de  $\frac{\partial H}{\partial z}$  debe de ser pendiente en el máximo pero éste, a su vez, debe de poseer un "plateau" no muy estrecho.

A partir de las exigencias anteriores se planeó una instalación que, en principio, se puede dividir en tres partes:

- 1) Electroimán.
- 2) Balanza para medir  $f_z$ .
- 3) Accesorios para la producción y control de bajas temperaturas.

## Descripción de la instalación

### 1. Electroimán y fuente de alimentación.

Esta pieza del equipo, a la que hubimos de adaptar toda la subsiguiente instalación, es un antiguo aparato alimentado por corriente continua, procedente del Instituto de Física "Alonso de Santa Cruz" y cedido amablemente por su Dirección. Es un aparato refrigerado por agua y consume hasta 60 Amp. a 20 voltios. Provisto de piezas polares troncocónicas de dimensiones  $R = 30$  mm.,  $r = 10$  mm. y  $h = 25$  mm. produce un campo adecuado a las necesidades del método de Faraday, y para una separación de

26 mm. entre sus piezas polares se obtienen, en el punto de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  máximo (+ 1.01 mm., sobre el borde del círculo que forma la base menor de tronco de cono de la pieza polar de la derecha), los valores de campo que se reseñan en la Tabla I.



TABLA I

$I/\text{Amp.}$	$H/\text{oersted}$
5	964
10	1.922
20	3.850
30	5.489
40	6.710
55	7.890

26 mm. es el entrehierro mínimo compatible con una colocación fácil de la muestra y criostatos.

Fue necesario proyectar un sistema de alimentación en continua para este electroimán pues no disponíamos de una batería de acumuladores. El esquema de este sistema es el que aparece en la figura 1 y, como se ve, parte de la corriente trifásica de la red que, tras una estabilización electrónica en V., se transforma y rectifica adecuadamente. El control del voltaje en el primario se realiza con dos autotransformadores (grueso y fino) y el de corriente después del secundario en un amperímetro, clase 0,5 %, con tres escalas de medida (0-6, 30, 150 A, respectivamente) intercalado en serie con las bobinas del electroimán.

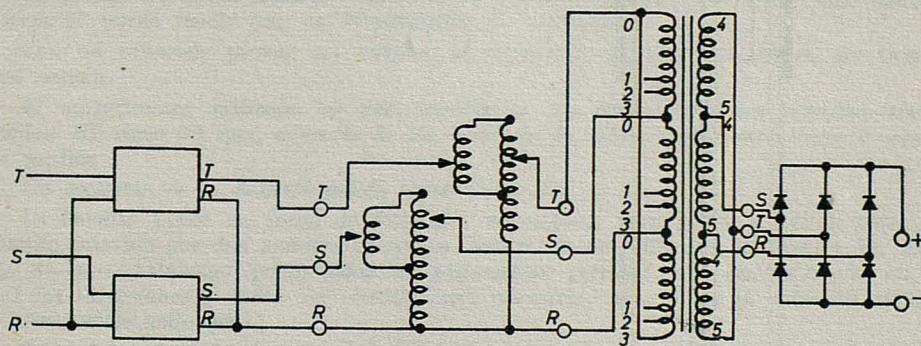


FIG. 1

## 2. Balanza propiamente dicha.

Dado, como ya hemos dicho, que la balanza a construir se pretendía utilizar para trabajo a bajas temperaturas el método de medida de  $f_a$  debiera poder manejarse con control remoto pues, tanto la muestra como el resto de la balanza deben de estar fuera del contacto de la atmósfera a fin de evitar la condensación de humedad,  $\text{CO}_2$  y, en último extremo, aire sobre esta última al refrigerarla. En este sentido, por su forma de operación, no nos pareció posible utilizar una balanza analítica ordinaria. Así pues, creímos que la más conveniente era una balanza de torsión con compensación eléctrica del tipo de la empleada por H. M. Gijsman [1].

El principio general bajo el que opera una balanza de este tipo es el siguiente:

La muestra a medir cuelga de uno de los brazos de una especie de cruz de balanza que, a su vez, está sostenida transversalmente por dos cintas de bronce de berilio de tres milímetros de anchura y 0,03 de espesor. Estas cintas suministran el par de



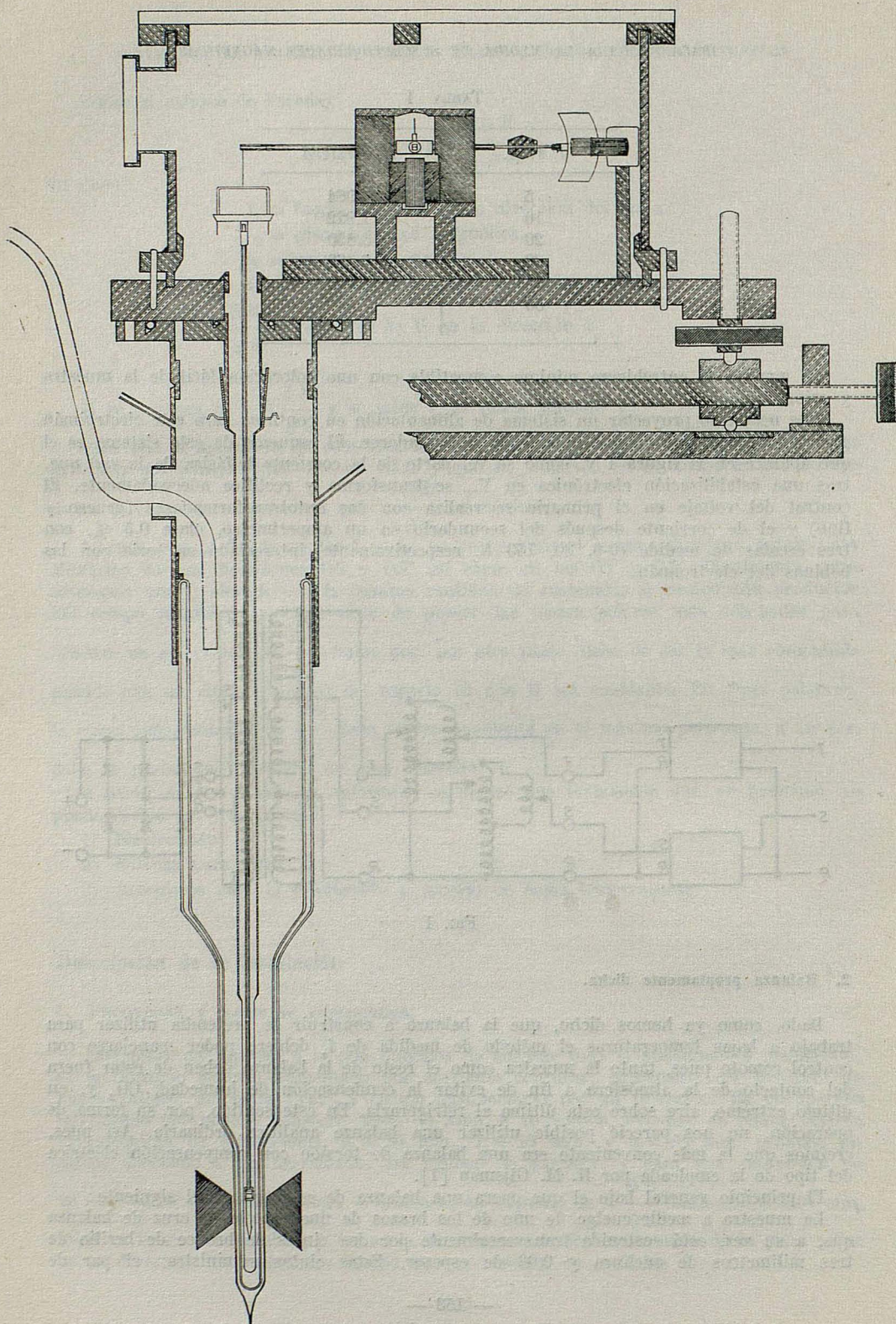


FIG. 2



torsión de la balanza. En el brazo opuesto al que soporta la muestra se coloca un contrapeso que equilibra el peso de aquella, platillo y transportador. Así pues, cuando no actúa ninguna fuerza sobre el material, la balanza se encuentra en lo que pudiéramos llamar su posición de equilibrio.

En las direcciones transversales a los brazos existen, solidarias a la cruz, dos bobinas gemelas de hilo conductor y de forma paralelepípedica recta por las que puede circular corriente eléctrica continua. Estas bobinas están colocadas entre los polos de dos imanes permanentes gemelos que suministran un campo de unos 500 oersted cada uno.

El colocar dos imanes permanentes gemelos, así como dos bobinas gemelas, es para evitar la posible influencia del campo variable del electroimán exterior sobre el sistema de giro de la balanza. Colocando los imanes permanentes de forma que sus campos vayan en sentido contrario y haciendo que los arrollamientos de ambas bobinas sean, asimismo, en sentido contrario, se anulan las influencias del campo exterior sobre el aparato, sea cual sea el valor de dicho campo. En cualquier caso ésta no será muy grande, pues la balanza dista más de 80 cm. del entrehierro del electroimán.

Estando la lanza en la posición de equilibrio (que se determina por un procedimiento óptico) al actuar sobre la muestra el campo magnético del electroimán exterior se produce una fuerza, en dirección de la gravedad si la sustancia es paramagnética y en sentido contrario si es diamagnética, que desequilibra la balanza. Para volverla a su posición de equilibrio (puesta a cero), se hace pasar una corriente continua por las bobinas de la cruz y se varía su intensidad hasta conseguir repetir dicha posición.

La intensidad de la corriente suministrada es proporcional a la fuerza. Así pues, la fuerza se puede medir con un amperímetro de continua.

Con un calibrado previo, los valores de intensidad medidos dan los de las fuerzas que actúan.

El amperímetro utilizado en esta medida es un miliamperímetro Hartman-Braun, modelo HL clase 0'1 que, a través de un shunt de la misma casa, posee hasta 5 escalas de medida.

Un esquema de la balanza puede verse en la Fig. 2.

La balanza posee un freno de Foucault, un sistema para poner y quitar pesas del platillo (movido por dos motores eléctricos) con el fin de calibrarla en vacío y un sistema de cero. Asimismo, posee todos los aditamentos precisos para que se mueva en todas las direcciones y todas las conducciones necesarias para hacer el vacío en su caja e introducirle helio gas.

Para determinar la posición del cero en la balanza se utiliza el "spot" producido por un haz luminoso que se refleja en su parte móvil. Dada la sensibilidad exigida al instrumento puede apreciar desviaciones de la mancha luminosa del orden de la décima de milímetro.

Mediante una lente, con una de sus caras espejada, situada sobre la cruz de la balanza, se enfoca el haz luminoso de un proyector sobre dos células fotoconductoras,  $F_1$  y  $F_2$ , de sulfuro de cadmio que presentan una resistencia variable con la iluminación. En la posición de cero de la balanza ambas células quedan parcialmente iluminadas. La variación de la iluminación producida al cambiar de posición el spot se convierte en señal eléctrica si se sitúan las células en dos de las ramas de un puente, siendo las otras dos ramas las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  pertenecientes a un potenciómetro que se utiliza para el ajuste inicial del cero.

El puente se alimenta con una onda cuadrada de 1000 c/s producida por las válvulas  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_4$  (Fig. 3).

La válvula  $V_2$  es un doble triodo ECC82 montado como multivibrador. La onda cuadrada que produce en sus placas se acopla, mediante otro doble triodo montado como seguidor catódico ( $V_3$ ), a un pentodo de potencia EL84 ( $V_4$ ) también con salida de cátodo y baja impedancia (300 ohmios) que alimenta el puente.



La salida del puente presenta, junto con la onda cuadrada, una alterna de 50 c/s debida a las inducciones que interesa eliminar. Para ello, en lugar de llevar directamente a un oscilógrafo la señal que aparece entre los puntos medios de las ramas del puente, se amplifica por separado la procedente de cada uno mediante la válvula  $V_5$ . Esta válvula es un doble triodo ECC83 que presenta en una de sus secciones la salida por placa y en la otra por cátodo, con lo que aparece una diferencia de fase de  $180^\circ$  entre ambas. Finalmente se llevan a  $V_6$ , doble triodo con las placas unidas, que amplifica la suma es decir, por ir en contrafase, la diferencia de ambas señales.

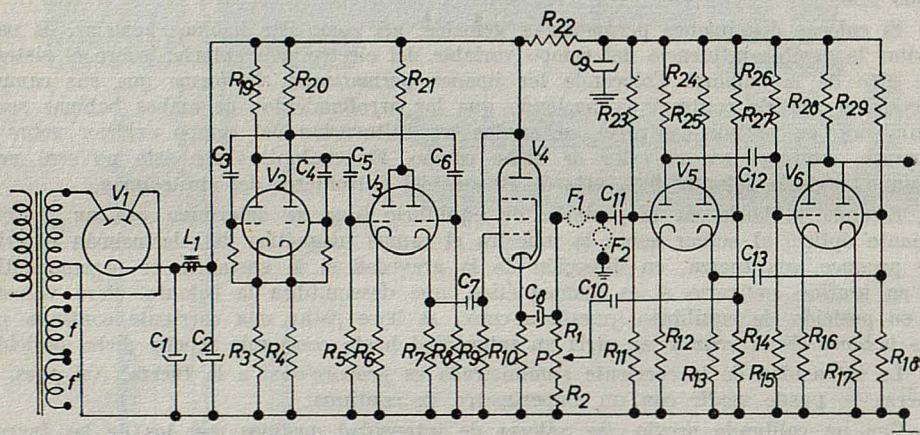


FIG. 3

$V_1 = \text{EZ81}$   
 $V_2 = \text{ECC82}$   
 $V_3 = \text{ECC82}$   
 $R_1 \Omega R_2 = 10 \text{ M}$   
 $R_3 = R_4 = 100 \text{ K}\Omega$   
 $R_5 = R_8 = 10 \text{ M}\Omega$   
 $R_6 = R_7 = 1,5 \text{ K}\Omega$   
 $R_9 = 1 \text{ M}\Omega$   
 $R_{10} = 330\Omega$   
 $R_{11} = R_{14} = 680 \text{ K}\Omega$   
 $R_{12} = R_{13} = 220 \text{ K}\Omega$   
 $R_{15} = R_{18} = 500 \text{ K}\Omega$   
 $C_1 = C_2 = 32 \mu\text{F}$   
 $C_3 = 1 \text{ K}$   
 $C_4 = 1 \text{ K}$   
 $C_5 = C_6 = C_7 = 0,1 \mu\text{F}$   
 $C_8 = 10 \mu\text{F}$

$V_4 = \text{EL84}$   
 $V_5 = \text{ECC83}$   
 $V_6 = \text{ECC83}$   
 $R_{16} = R_{17} = 39 \text{ K}\Omega$   
 $R_{19} = R_{20} = 10 \text{ K}\Omega$   
 $R_{21} = 47 \text{ K}\Omega$   
 $R_{22} = 200 \Omega$   
 $R_{23} = R_{26} = 1,5 \text{ M}\Omega$   
 $R_{24} = R_{25} = 220 \text{ K}\Omega$   
 $R_{27} = R_{29} = 500 \text{ K}\Omega$   
 $R_{28} = 47 \text{ K}\Omega$   
 $P = 1 \text{ K}\Omega$   
 $C_9 = 32 + 32 \mu\text{F}$   
 $C_{10} = C_{11} = 50 \mu\text{F}$   
 $C_{12} = C_{13} = 0,1 \mu\text{F}$   
 $f = f' = 6,3$

Con esto la alterna de 50 c/s que es igual en ambos lados, se anula, y llevando la salida a un oscilógrafo, aparecerá en él una onda cuadrada que se reducirá a una recta cuando el puente esté en equilibrio.

Si damos al barrido del oscilógrafo una frecuencia distinta de la que tiene la onda cuadrada, desaparecerán los trazos verticales, quedando sólo dos rectas que en el equilibrio se reducen a una.

El conjunto de líneas eléctricas mediante las que se mandan a la balanza los dife-



rentes movimiento a realizar en los calibrados y medidas así como los mandos del sistema de cero se ven en el esquema eléctrico de la Fig. 4.

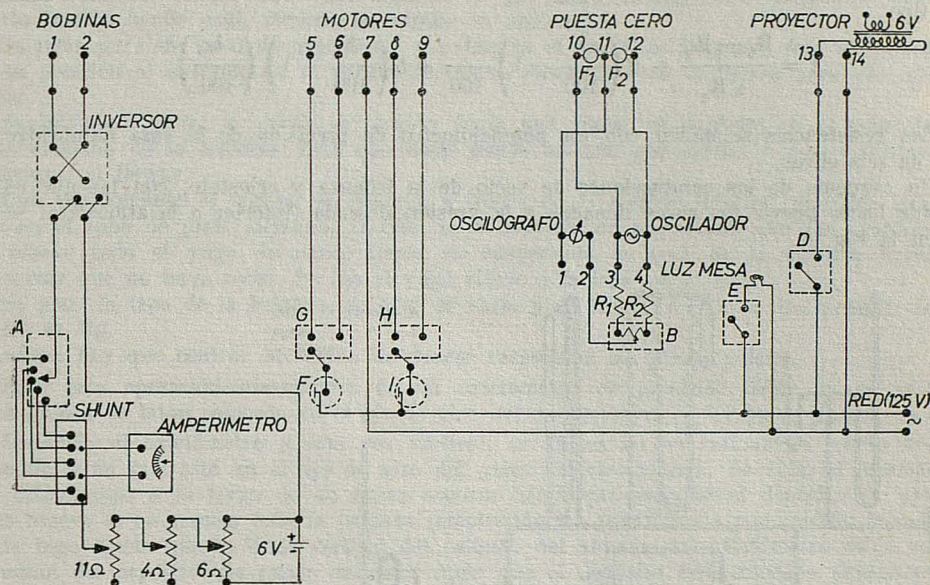


Fig. 4

Como ya hemos dicho antes, es posible hacer que toda la balanza (incluida su caja) se desplace en sentido vertical y en direcciones perpendiculares sobre un plano horizontal, a fin de que se pueda llevar la muestra a la posición más conveniente entre las piezas polares del electroimán. Ello se consigue mediante una serie de bases, tres en total, en las que se hallan los juegos de tornillos precisos para conseguir que estos desplazamientos se realicen en forma suave y uniforme.

### 3. Sistemas para conseguir que la muestra esté a bajas temperaturas.

La solución adoptada ha sido la de introducir la parte más baja de la caja de la balanza, aquella que contiene la muestra, en un vaso Dewar de forma adecuada para que se pueda colocar en el entrehierro del electroimán. La forma del citado vaso se puede ver en la Fig. 2. Dentro de este criostato se introducen diversos gases licuados elegidos de forma que cubran, en forma lo más uniformemente espaciada posible, el intervalo de temperaturas entre 65°K y 298°K. En nuestro caso los gases fueron, butano comercial, propano comercial, etileno y nitrógeno. Haciéndolos hervir a presiones varias se consiguen 8 temperaturas situadas alrededor de 65°K, 70°K, 77°K, 149°K, 169°K, 205°K, 230°K y 264°K y, si a estas se añade la temperatura ambiente, se dispone de un número de puntos suficientes para comprobar el cumplimiento de las leyes de Curie y Curie-Weiss en los cuerpos objeto de estudio y, por ende, de hallar la pendiente de

las rectas  $\chi :: \frac{1}{T}$  ó  $\chi :: \frac{1}{T - \Delta}$  de las que se deduce el momento magnético.

Con el fin de medir la temperatura a la que hierven los gases licuados se calibró un termómetro de resistencia de platino, que tiene unos 50  $\Omega$  de resistencia a temperatura



ambiente. Se empleó para ello un termómetro patrón de la casa Tinsley de Inglaterra. Los valores de resistencias y temperaturas correspondientes al calibrado se adaptaron mediante un método de iteración, llevado a cabo con una IBM 1620, a una ecuación del tipo

$$t = \frac{R_t - R_0}{\alpha R_0} + \beta \left( \frac{1}{100} - 1 \right) \frac{t}{100} + \delta \left( \frac{t}{100} - 1 \right) \left( \frac{t}{100} \right)^3$$

Las resistencias se miden con un potenciómetro de precisión de la casa Cambridge que da seis cifras.

Un esquema de las conducciones de vacío de la balanza y criostato, con las que es posible hacer hervir los gases licuados a la presión deseada (inferior a la atmósfera) se ve en la Fig. 5.

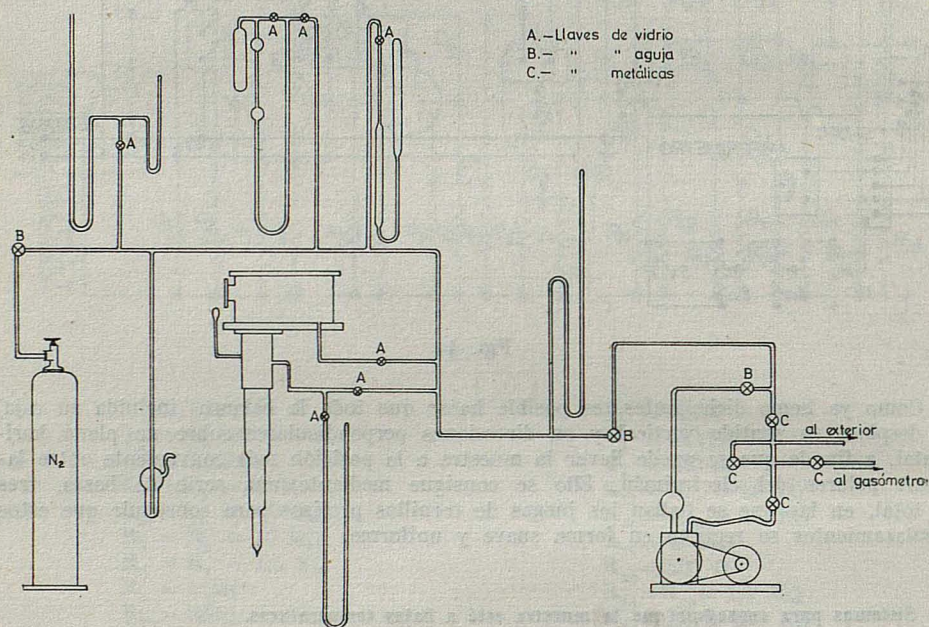


FIG. 5

Finalmente, hay que decir que la muestra va colocada en un depósito cilíndrico de oro de 4 mm. de  $\varnothing$  y 5 mm. de altura que pende del brazo de la balanza a través de una varilla de cuarzo de 3 mm. de  $\varnothing$  y 75 cm. de longitud.

#### 4. Forma de realizar las medidas.

Limpio y seco el depósito de oro, se pesa dentro de él una cantidad de sustancia en los alrededores de 50 mg. Esta pesada debe de hacerse con la mayor precisión pues este peso, único, intervendrá en muchas medidas. Nosotros hemos utilizado siempre una balanza semimicroanalítica, de precisión mejor que 0,00005 g. Es decir, hemos pesado la muestra dentro del 1  $\mu$ g.

Como muchas de las sustancias que íbamos a emplear tienen agua de cristalización y, dentro de la balanza hay vacío, existe el peligro de que produzca una deshidrata-



ción parcial de las mismas con el tiempo. Para evitarla es preciso cerrar el depósito. Pensamos que el mejor método para ello era pegar la tapa al cuerpo con un pegamento fácilmente soluble en un disolvente orgánico y que fuera diamagnético (elegimos pegamento Imedio banda azul, fácilmente soluble en acetona).

Se pone pues un poco de pegamento y se cierra el depósito. Después, éste se coloca en su posición al extremo de la varilla de cuarzo roscándolo en la tuerca para ello allí fijada.

Se introduce ahora la varilla de cuarzo de la que cuelga el depósito en el tubo de plata alemana de la balanza. Esta operación puede hacerse por arriba y no es preciso desmontar el Dewar.

Una vez colgante la varilla, se observa a través de la sección inferior de vidrio que hay en el tubo de plata alemana, si ésta, o el depósito de oro, rozan con las paredes. Se mueve todo el yugo de latón donde va suspendida la cruz de la balanza hasta conseguir que no haya roces. Se fija el yugo citado a la base de la caja.

Se pone la tapa de la balanza, se hace el vacío y se llena de helio a una presión de 5 cm. de Hg.

Ahora hay que centrar la varilla de cuarzo respecto a las piezas polares.

Para esta operación disponemos de un catetómetro de precisión Wild, y de una pieza cónica de latón colocada en el eje de giro del electroimán. La forma de hacerlo es:

Instalado el catetómetro y una vez vertical, se enfoca en su retículo la punta del cono de latón que está en el eje de giro del yugo del electroimán. Se sube el anteojo del catetómetro a lo largo de su barra soporte hasta que enfoque el depósito de oro y se mueve si es preciso toda la balanza (empleando los tornillos de movimiento lateral de la base) hasta que la línea vertical del retículo del anteojo del catetómetro caiga en la mitad del depósito. Se puede entonces decir que el depósito está colocado simétricamente respecto a las piezas polares. Ahora bien, ello será sólo en un plano, el perpendicular al eje del anteojo del catetómetro.

Para nuestros propósitos es preciso que el depósito de oro esté simétricamente colocado respecto de las piezas polares del electroimán en cualquier posición del plano XY. Para ello se requiere, como mínimo, centrarlo según la técnica descrita hace un momento, en dos posiciones del electroimán que se diferencian entre sí en 90°.

Como puede verse en la fotografía de la figura 6 el catetómetro está colocado frente a la balanza en el sentido puerta-ventana por lo que para centrar el depósito en una dirección perpendicular a ésta, habría que ponerlo casi en la posición que ocupa una de las columnas de cemento en que se apoyan las barras de Dextión que sostienen la balanza. Ello requeriría mover el catetómetro lo que, además de ser difícil por su peso sería molesto, ya que cada vez que lo cambiáramos de sitio tendríamos que ponerlo de nuevo en estación, operación larga y tediosa con tal aparato. Con el fin de evitarnos mover el catetómetro hemos instalado un sistema óptico que nos permite ponerlo centrado en dos posiciones perpendiculares sin tener que mover el catetómetro de su sitio.

Junto a la columna de cemento de la izquierda hemos colocado un espejo plano (sostenido en un trípode que lleva tornillos de nivel) con una inclinación adecuada para que a su través se pueda ver el sistema cono-depósito de oro. En estas condiciones, todo consiste en girar 90° el electroimán y repetir las operaciones de centrado antes descritas en esta nueva posición. Cuando el centrado es correcto en las dos posiciones perpendiculares del electroimán se da por bueno.

Teóricamente, una vez centrado el depósito de oro,  $f_x$  y  $f_y$  deben ser cero, ahora bien, en la práctica y con nuestra instalación, no es así. Defectos en el centrado y, lo que es más probable, defectos de construcción de las piezas polares del electroimán, producen asimetrías del campo en el plano XY que se traducen en fuerzas laterales. Para campos altos (55 Amp. en el electroimán) y temperaturas del nitrógeno líquido se producen a veces desplazamientos del depósito de oro respecto a su posición sobre el eje vertical de giro del yugo. Estos desplazamientos producen a veces roces y, por



tanto, valores de  $f_z$  mayores a los que debieran aparecer. Sin embargo, en general, para las temperaturas más altas no se producen tales efectos.

Una vez centrado el depósito en el plano XY hay que colocarlo en altura o sea, hay que colocarlo en la posición en que  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  sea máximo.

Si la medida a realizar es sobre una muestra de una sustancia hay que encontrar previamente la posición del depósito de oro, respecto a una referencia externa, en la que  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  sea máxima.

Como veremos más adelante la referencia externa es el borde superior de la pieza polar derecha del electroimán y la referencia en el depósito de oro la línea de su base inferior en el punto en que se inserta un pequeño vástago que lleva.

La forma de determinar cuando la posición del sistema corresponde al punto  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  máximo es la siguiente:

Cargado el depósito con la sustancia (en los alrededores de 0,050 gr.) y cerrado se centra el sistema según el procedimiento descrito antes y se mide con el catetómetro la distancia  $\Delta$  de la fig. 7.

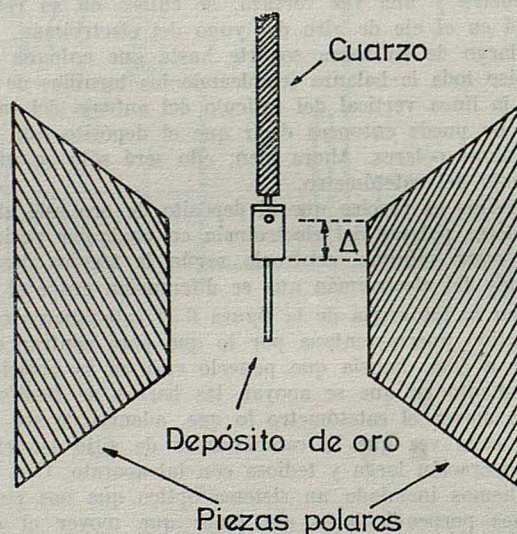


FIG. 7

Se pone ahora un campo externo, digamos el correspondiente a 55 Amp., y se mide el número de miliamperios (o de divisiones en la escala de miliamperímetro) que hay que pasar por las bobinas de la balanza para llevarla de nuevo a cero. Este número es, como sabemos, proporcional a la fuerza. Se sube ahora, o se baja, toda la balanza utilizando los tornillos de altura de la base segunda, se centra de nuevo el sistema y se miden fuerzas para otro valor de  $\Delta$ . Se repite el procedimiento hasta tener el número de puntos necesarios para construir la curva,  $\Delta \leftrightarrow$  número de divisiones, que permite hallar la posición del depósito respecto a la pieza polar de la derecha cuando está colocado en el punto del campo en que  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  es máximo.



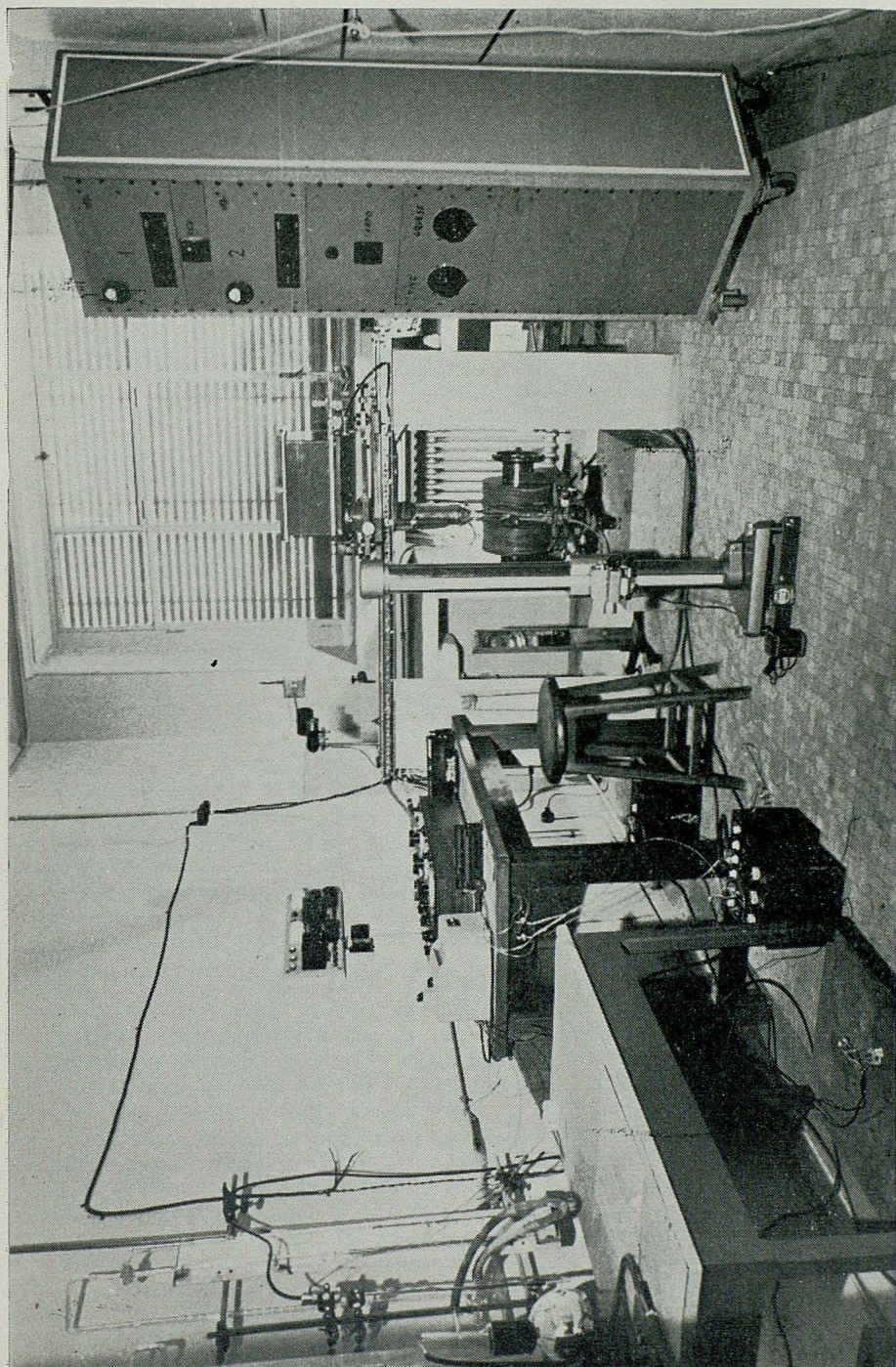


Fig. 6



El tipo de curvas (número de divisiones  $\Leftrightarrow \Delta$ ) obtenido por este método se ve en la Fig. 8.

Antes de seguir adelante hay que hacer una aclaración. El número de divisiones representado en la fig. 8 no es el leído en el miliamperímetro, sino el de éstas más el de divisiones que se leerían si el depósito de oro vacío se colocase en la misma posición cuando está lleno. La razón para ello está en que el depósito es diamagnético y, por ello, cuando contiene una muestra paramagnética, la fuerza resultante que actúa sobre todo el sistema es la suma.

$$f_{\text{total}} = f_{\text{para}} - f_{\text{dia}}$$

A nosotros nos interesa la fuerza paramagnética y, por ello, para hallarla tendremos pues que sumar a cada  $f_{\text{total}}$  su  $f_{\text{dia}}$  correspondiente.

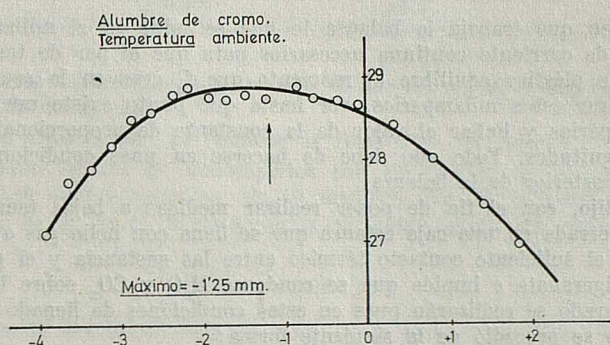


Fig. 8

Previamente pues a todas las medidas ha sido preciso medir las  $f_{\text{dia}}$  (correcciones diamagnéticas del depósito vacío) para distintas alturas  $\Delta$  (se han medido entre  $\Delta = -4.00$  mm. y  $\Delta = +3.00$  mm.) y todas las temperaturas. Se han construido así unas curvas de correcciones con las que se trabaja en todos los casos.

Obtenido pues el valor de  $\Delta$  para el que, en la muestra que se mide, se obtiene una  $f$  paramagnética máxima (lo que significa que está en el punto en que  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  es máximo) se coloca allí el depósito de oro convenientemente centrado y, pasando por las bobinas de la balanza la corriente correspondiente a unas 15-20 divisiones de la escala de 30 mA. del amperímetro, se mueve la pieza que contiene las células fotoconductoras hasta conseguir que se produzca la señal de cero en el oscilógrafo de rayos catódicos (aparato de cero del puente). La forma de hacerlo es moviendo en el sentido adecuado esta pieza por deslizamiento sobre su barra soporte. El ajuste fino se consigue finalmente con un potenciómetro colocado en la caja del oscilador-amplificador, potenciómetro que modifica la resistencia de una u otra de las células.

Se da ahora agua de refrigeración a las bobinas del electroimán, se pasa por él corriente hasta el valor deseado y se compensa con corriente en las bobinas de la balanza el desequilibrio producido por las fuerzas magnéticas. Cuando la balanza está de nuevo en cero se lee el valor de la corriente circulante en el miliamperímetro. La diferencia entre las lecturas sin campo y con campo exterior es proporcional a la fuerza magnética y si se conoce la constante de proporcionalidad se puede hallar su valor.

Normalmente, se realizan series de medidas con un mismo cero (sin campo externo).



y valores crecientes de intensidad circulando por el electroimán. Se saca la media de varias de ellas y sobre esta media, se realizan los cálculos para hallar  $\chi$ .

### 5. Calibrado de la balanza.

A partir de la ecuación que relaciona  $f_z$  con  $\chi$  se ve que para hallar la susceptibilidad es preciso conocer dos cosas:

- La equivalencia entre lecturas del miliamperímetro y fuerza.
- Los valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  para distintos campos  $H$ , o lo que es lo mismo, para distintas corrientes circulando por el electroimán.

#### a) Equivalencia en fuerza de las lecturas del miliamperímetro.

En la forma en que trabaja la balanza lo que se mide en el miliamperímetro son los miliamperios de corriente continua necesarios para que el par de torsión que crean en las bobinas de plástico equilibre al momento que  $f_z$  crea en la cruz. En principio pues, hay que tarar estos milamperios, ver hasta qué punto existe una relación lineal entre  $f_z$  y milamperios y hallar el valor de la constante de proporcionalidad entre ambos tipos de magnitudes. Todo ello debe de hacerse en unas condiciones comparables a las de trabajo posterior de la balanza.

Como ya se dijo, con el fin de poder realizar medidas a bajas temperaturas, toda la balanza va encerrada en una caja estanca que se llena con helio gas a unos 5 cm. de Hg. Ello asegura el suficiente contacto térmico entre las sustancia y el gas licuado empleado como refrigerante e impide que se condense  $H_2O$  y  $CO_2$  sobre la muestra. Las experiencias de tarado se realizarán pues en estas condiciones de llenado de la caja.

Para el tarado se procedió de la siguiente forma:

Se construyeron y pesaron con la mayor precisión asequible unas pesitas que se van a colocar en el platillo de la balanza. Estas pesitas en número de cuatro, tienen una forma adecuada para poderlas quitar y poner actuando desde el exterior.

Con cuatro pesas de diferentes pesos, quitando y poniendo 1, 2, 3 ó las 4 se pueden conseguir 14 combinaciones distintas de pesos. En principio pues son posibles 14 tarados diferentes.

Las pesas se construyeron: Una en aluminio y tres en hilo de cobre de bobinas recubierto de barniz plástico de 0,5 mm. de diámetro. Estas pesas se pesaron en dos balanzas distintas de la casa Mettler, tipo H-16, que aprecian 0,000002 gr. La Tabla 2 contiene los resultados de estas pesadas. Cada valor que allí aparece es la media de 5 pesadas. Estas pesas se construyeron de un peso adecuado para que quitando una o a lo sumo dos de ellas se pudieran tarar las escalas de 30 y 75 mAmp. del miliamperímetro.

TABLA 2

Pesas	Balanza 1	Balanza 2
I	0,02665	0,02664
II	0,04047	0,04049
III	0,04988	0,04989
IV	0,09501	0,09511

Los valores de la Tabla 2 están expresado en gramos.

Manejando la corriente de las bobinas, con lo que sube el platillo, y los motores en avance y retroceso, se pueden quitar y poner las pesas. Haciéndolo así para las



BALANZA PARA LA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADES MAGNETICAS

cuatro por separado y para las combinaciones I + II y II + III se obtienen seis puntos que cubren, según previsto, las escalas de 30 y 75 mAmp. del miliamperímetro. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3.

TABLA 3

<i>Pesa</i>	<i>Peso en gr.</i>	<i>Miliamperios</i>	<i>gr/miliamperio 10<sup>-3</sup></i>
I	0,02665	13.0 <sub>1</sub>	2.04 <sub>8</sub>
II	0,04047	19.8 <sub>1</sub>	2.04 <sub>3</sub>
III	0,04988	24.3 <sub>9</sub>	2.04 <sub>5</sub>
I + II	0,06037	32.9 <sub>9</sub>	2.03 <sub>8</sub>
II + III	0,09037	44.3 <sub>1</sub>	2.03 <sub>9</sub>
IV	0,09506	45.3 <sub>3</sub>	2.05 <sub>1</sub>

Las tres primeras medidas corresponden a calibrados en la escala de 30 mA. y las tres segundas en la de 75 mA.

Los valores de gramos/mA. 10<sup>3</sup> indican la linealidad del sistema.

Los dos primeros valores de miliamperios son las medias de 20 medidas distintas para cada caso. Los cuatro restantes, de 10 medidas distintas respectivamente.

Los resultados de la Tabla 3 conducen a un valor medio de grs/mA para la balanza de:

$$2,044 \pm 0,005 \cdot 10^{-3}$$

en que  $\pm 0,005$  es la desviación más probable de la media, calculada con un límite de confianza del 98 %.

En definitiva, pasando a fuerzas, resulta:

$$2,005 \pm 0,005 \quad \text{dinas por mA.}$$

que será el valor de calibrado empleado en todo el trabajo posterior con la balanza.

Las medidas que condujeron al resultado últimamente expuesto se realizaron durante los meses de agosto y septiembre de 1964. Después, a últimos de mayo de 1965, un accidente rompió una de las cintas de bronce de berilio que sirven de suspensión a la cruz de la balanza. Hubo que poner una nueva y con el fin de ver hasta qué punto este cambio podía haber influido en el calibrado, se taró de nuevo con la pesa de 0,02665 grs. Se obtuvo un resultado, media de 10 determinaciones, de  $2,048 \cdot 10^{-3}$  grs./mA., exactamente igual al obtenido hacía casi un año. Ello nos indica la reproducibilidad del aparato y además nos comprueba que las cintas de bronce que suspenden la cruz pueden influir, según su grosor y longitud, en la sensibilidad del instrumento pero no en los valores de calibrado, toda vez que las medidas se hacen siempre con la balanza en cero. Tampoco influye la tensión de las cintas siempre que esté dentro de su límite de elasticidad.

El valor obtenido de 2.005 dinas/m.A. es casi exactamente igual al que se proyectó obtener (= 2 dinas/mA.).

Teniendo en cuenta que en la escala de 30 mA., cada división del aparato de medida equivale a 0,2 mA. y que es posible leer dentro de 0,2 de división, se ve que la balanza puede apreciar 0,04 mA. ó sea 0,08 dinas es decir, aproximadamente 0,1 mg. Tiene pues las posibilidades de apreciación de una buena balanza analítica lo que, dadas las condiciones en las que habrá de trabajar, es más que suficiente.



b) Valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  en el punto en que es máximo

Una vez tarada la balanza, la medida de la susceptibilidad magnética exige saber cuánto vale  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  en el punto en que es máximo para los diferentes valores de  $H$  que se van a emplear. Vamos a utilizar 5 valores del campo externo. Estos son los correspondientes a 10, 20, 30, 40 y 55 Amp. de corriente pasando por el electroimán.

Una forma de hallar  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  sería realizar un mapa del campo en la dirección  $Z$  utilizando una bobina medidora de campos para cada valor de  $H$ . Con los datos obtenidos se podrían hallar las curvas  $H$  contra  $\Delta$  p. ej. (tomando como cero el mismo borde de la base de la pieza polar ya citado) y, de allí, la ecuación correspondiente a  $H$  y  $\frac{\partial H}{\partial z}$

contra  $\Delta$ . Se podría hallar  $H \frac{\partial H}{\partial z}$ , buscar su máximo y, conocidos los valores absolutos

de ambas magnitudes, hallar los valores absolutos de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$ . Este método nos permi-

tiría realizar un calibrado absoluto del electroimán sin embargo, a pesar de que a primera vista pueda parecer atractivo, requiere disponer de un equipo que no poseemos. Entre otras cosas, de un solenoide patrón para tarar las bobinas medidoras de campos que tendríamos que construir. Así pues, optamos por emplear el método relativo basados en medir valores de  $f_z$  para masas conocidas de compuestos químicos cuyas susceptibilidad a diferentes temperaturas ha sido muy bien medida y de los valores

obtenidos hallar  $H \frac{\partial H}{\partial z}$ .

c) Elección de sustancia patrón

En principio se eligió par el calibrado el alumbre de cromo y potasio.

Esta sustancia, de fórmula  $(S_4O)_3Cr_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24H_2O$ , fue medida por De Haas y Gor-ter [2] y se emplea comunmente para este propósito en el Kamerlingh Onnes Labora-torium.

En nuestro trabajo empleamos dos diferentes alumbres de cromo. Uno de ellos es un producto reactivo para análisis de la casa B. D. H. inglesa (Analar). Se empleó tal como venía, sin más cristalizaciones. La única precaución que se tomó fue la de guar-darlo en un sitio no muy seco para que no perdiera agua de cristalización. Según los fabricantes el producto empleado contiene no menos del 99,5%  $(SO_4)_3Cr_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24H_2O$  y los límites máximos de impurezas que pudieran molestar son: hierro, menor al 0,02 %. El producto se halla cristalizado en cristales de un tamaño de unos 0,5 mm. y cuando se iba a emplear se molía a polvo una pequeña cantidad de la que se tomaba la muestra, el resto del molido se tiraba.

El otro alumbre de cromo que también se empleó era un producto Merck pro-aná-lisis, cristalizado en grandes cristales. Tampoco con él se tomó ninguna precaución especial. Cada vez que fue preciso se tomó un cristal grande que se molió en mortero de ágata, de él se tomaba la muestra y el resto se tiraba.

La ecuación que liga  $\chi$  esp. con  $T$  para el alumbre de cromo es:

$$\chi \text{ esp.} = \frac{3658}{T - 0,16} - 0,47 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

Siendo  $T$  la temperatura absoluta.



BALANZA PARA LA MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADES MAGNETICAS

d, Valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$

Se utilizaron cuatro muestras diferentes en la obtención de los valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$ , dos del producto Analar y dos del Merck. Los resultados obtenidos con ellas respecto a los valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  se reseñan en las tablas 4, 5, 6 y 7.

TABLA 4

Sustancia: Alumbre de Cromo Analar			
Peso de la muestra: 0,0733 g.			
Posición del depósito en el máximo de $H \frac{\partial H}{\partial z}$ : $\Delta = -1,35$ mm.			
Valores de $H \frac{\partial H}{\partial z} \cdot 10^{-5}$			
$T^{\circ}K$ H. Amp.	299.73	204.50	259.23
10	12.3	12.2	12.1
20	49.9	49.0	48.9
30	100.4	98.9	99.5
40	147.6	145.2	146.1
55	204.4	201.9	202.9

TABLA 5

Sustancia: Alumbre de Cromo Analar			
Peso muestra: 0,02381 g.			
Posición del depósito en el máximo de $H \frac{\partial H}{\partial z}$ : $\Delta = -0,26$ mm.			
Valores de $H \frac{\partial H}{\partial z} \cdot 10^{-5}$			
$T^{\circ}K$ H. Amp.	77.36	70.85	65.04
10	12.1	12.0	12.1
20	48.5	48.5	48.7
30	99.5	99.9	99.5
40	146.4	146.6	145.9
55	203.0	203.2	203.4



TABLA 6

Sustancia: Alumbre de cromo Merck			
Peso de la muestra: 0,06208 g.			
Posición del depósito en el máximo de $H \frac{\partial H}{\partial z}$ : $\Delta = -0.86$ mm.			
Valores de $H \frac{\partial H}{\partial z} \cdot 10^{-5}$			
$T^{\circ}K$ <i>H. Amp.</i>	298.73	264.71	235.73
10	11.9	12.2	12.2
20	49.2	49.1	49.2
30	100.2	99.7	100.2
40	147.5	146.9	146.8
55	203.8	203.8	204.0

TABLA 7

Sustancia: Alumbre de cromo Merck			
Peso de la muestra: 0.01910 g.			
Posición del depósito en el máximo de $H \frac{\partial H}{\partial z}$ : $\Delta = +0.37$ mm.			
Valores de $H \frac{\partial H}{\partial z} \cdot 10^{-5}$			
$T^{\circ}K$ <i>H. Amp.</i>	77.98	71.18	67.51
10	12.1	12.0	11.8
20	48.3	48.4	48.2
30	98.9	99.0	98.5
40	145.2	145.5	145.1
55	201.7	202.1	201.7

Cada uno de los valores que aparecen en las tablas 4, 5, 6 y 7, son la media de 18 medidas independientes. Las diferencias entre ellos no son grandes por lo que se consideran como pertenecientes a una misma distribución. La media resulta ser:

TABLA 8

<i>H en Amp.</i>	$H \frac{\partial H}{\partial z} \cdot 10^{-5}$	<i>E %</i>
10	$12.1 \pm 0.1$	$\pm 0.8$
20	$48.8 \pm 0.3$	$\pm 0.6$
30	$99.5 \pm 0.4$	$\pm 0.4$
40	$146.2 \pm 0.6$	$\pm 0.4$
55	$203.0 \pm 0.6$	$\pm 0.3$



Las dispersiones dadas (E %) corresponden a las desviaciones más probables de la media calculadas con un "límite de confianza" del 95 %. Así pues, con toda probabilidad, si se emplea un método de medida análogo al utilizado hasta ahora se podrán obtener valores de  $\chi$  que, seguramente, no serán más dispersos que el 1 %.

Según la literatura el alumbre de cromo no es la única sustancia que se ha empleado como patrón primario para obtener valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$ . En principio, cualquier sus-

tancia cuya curva  $\chi \rightarrow T$  se haya medido tras un calibrado absoluto del campo y que cumpla una serie de condiciones en cuanto a su estabilidad y comportamiento magnético puede servir para ello ahora bien, el alumbre de cromo parece bastante adecuado.

Revisando la literatura se encuentran también como standard, entre otros, los siguientes cuerpos:  $P_2O_7Mn_2$  (3),  $SO_4N_1SO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$  (4) y  $SO_4FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$  (5) y de hecho, Selwood (5) dice que: (Este último compuesto) "Probablemente es tan útil como cualquier otro". Ahora bien, tal afirmación no es cierta a priori. Es evidente que un ión como el  $Fe^{++}$ , con la facilidad de oxidación que tiene, presenta más inconvenientes que el  $N_1^{++}$  cuya valencia más normal y casi única es dos. Por otra parte, todas las sales con agua de cristalización tienen inconvenientes, sobre todo si la medida se hace en vacío como con nuestra balanza. El  $P_2O_7Mn_2$  sería así el más ventajoso. Sin embargo, tiene la desventaja a nuestro parecer de que es una sal que se prepara por calcinación a partir del  $PO_4Mn(NH_4)$  lo que lleva consigo la aparición de una estructura cristalina mucho más deformada que la de una sal cristalizada a partir de su disolución acuosa.

Además de todo lo anterior hay que tener en cuenta otras consideraciones. Un examen de los datos de las medidas originales y un test de linealidad llevado a cabo con una IBM 1620, revela que, en dos de las sales,  $N_1SO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  y  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ , los valores experimentales se adaptan a una línea recta, aun teniendo en consideración posibles pesos estadísticos de las medidas, dentro del 1 % en promedio. Respecto al alumbre de cromo el mismo test revela una separación de la línea recta en un 0,3 % como máximo. Si a esto se añade que de las propias ecuaciones obtenidas por mínimos cuadrados,

$$\begin{aligned} Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O & \quad \chi = \frac{3658 \cdot 10^{-6}}{T - 0,16} \\ N_1SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O & \quad \chi = \frac{3175 \cdot 10^{-6}}{T + 0,89} \\ FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O & \quad \chi = \frac{9614 \cdot 10^{-6}}{T + 2,77} \end{aligned}$$

empleando los datos de J. C. Jackson (6) para la sal de Mohr, los de este mismo autor (6) para la sal de Níquel y los de Gorter y Hans (2) para el alumbre de cromo, se ve que la sal que cumple mejor la ley de Curie es el alumbre de cromo, no habrá duda en preferir ésta sobre las otras dos.

Respecto al pirofosfato de Manganeso Cabrera y Duperier [3] reseñan que la ecuación que representa su comportamiento con la temperatura es:

$$Mn_2P_2O_7 \quad \chi = \frac{4,570}{T + 23}$$

por lo que se podría añadir una cosa semejante a la dicha antes. El hecho de ser una sal anhidra hace que la constante de Weiss ( $\Delta = 23$ ) sea alta, correspondiendo seguramente a un comportamiento antiferromagnético a temperaturas muy bajas. Debido a ellos, el pirofosfato de magnesio que, sin duda, es un compuesto muy conveniente para el calibrado a altas temperaturas no nos pareció tan adecuado para el trabajo a bajas.



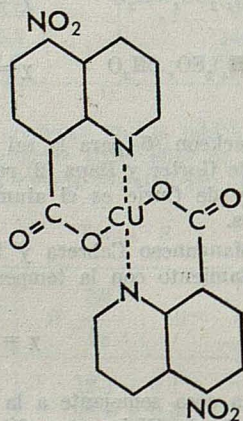
Un posible apoyo a que los valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z}$  obtenidos son correctos se encuentra en el siguiente hecho. Lo más probable es que el valor de  $\frac{\partial H}{\partial z}$  en el máximo sea proporcional a  $H$  por lo que el cociente  $H \frac{\partial H}{\partial z} / H^2$  debe de ser constante. Los valores de  $H \frac{\partial H}{\partial z} / H^2$  dados en la Tabla 11 se midieron con una bobina medidora de campos y un fluxmetro de la casa Pye, es decir, por un procedimiento absoluto. Los cocientes  $H \frac{\partial H}{\partial z} / H^2$  están en la Tabla 9 y la concordancia entre ellos revela que, tanto los valores de  $H$  medidos directamente como los de  $\frac{\partial H}{\partial z}$  obtenidos indirectamente deben de ser bastante correctos.

TABLA 11

H. Amp.	$H \frac{\partial H}{\partial z} / H^2$
10	0,328
20	0,329
30	0,330
40	0,325
55	0,326

#### 6. Medida de la susceptibilidad de un complejo de cobre.

Como comprobación de la aplicabilidad de la balanza a las medidas de susceptibilidad damos los resultados obtenidos sobre un compuesto de cobre de fórmula



La elección de este compuesto no responde a razón importante alguna salvo la de que, a causa de su gran tamaño molecular ( $P_m = 497.85$ ), las susceptibilidades a medir serán



pequeñas, casi en el límite de la sensibilidad del instrumento. Con una muestra de 0,04975 g. se midieron a temperatura ambiente fuerzas hasta del orden de 0,4 dinas (sensibilidad alrededor de 0,1 dinas).

El compuesto medido, un complejo quelato de cobre relativamente insoluble, se obtuvo por precipitación de una disolución diluida de sulfato de cobre con la sal sódica del ácido 5-nitro 8-quinolín-carboxílico. El precipitado insoluble, una vez filtrado y seco al aire, se analizó, obteniendo: C = 48,38 %, H = 2,20 %, O = 25,55 % (Valores teóricos. C = 48,25 %, H = 2,02 %, O = 25,71 %).

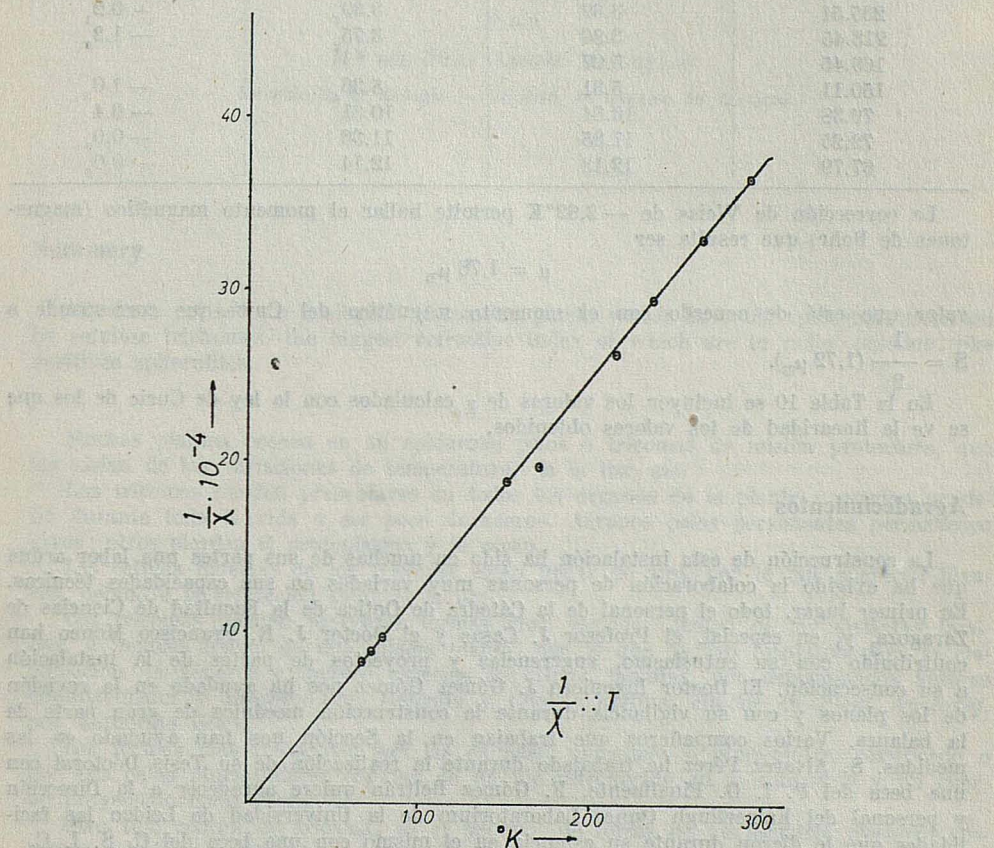


Fig. 9

Una representación gráfica de  $\frac{1}{\chi}$  contra T se puede ver en la fig. 9 de la que se deduce un cumplimiento bastante correcto de la ley de Curie.

Aplicando mínimos cuadrados a los datos de la Tabla 10 (despreciamos el punto de 169.45° K) se obtiene la ecuación

$$\chi = \frac{7,91 \cdot 10^{-4}}{T - 2,62}$$

para la susceptibilidad en función de T.



Las susceptibilidades halladas se reseñan en la Tabla 10.

TABLA 10

Temperatura °K	$\chi \cdot 10^{+6}$ medidas	$\chi \cdot 10^{+6}$ calculadas	$\epsilon \%$
291.16	2.73	2.74 <sub>1</sub>	+ 0.3 <sub>7</sub>
264.05	3.03	3.02 <sub>6</sub>	— 0.1 <sub>3</sub>
235.54	3.39	3.39 <sub>7</sub>	+ 0.2 <sub>1</sub>
213.45	3.80	3.75 <sub>2</sub>	— 1.2 <sub>6</sub>
169.45	5.07		
150.11	5.31	5.36 <sub>4</sub>	— 1.0 <sub>0</sub>
79.38	10.34	10.31 <sub>4</sub>	— 0.4
72.25	11.35	11.36	— 0.0 <sub>9</sub>
67.79	12.13	12.14	— 0.0 <sub>8</sub>

La corrección de Weiss de  $-2,62^\circ\text{K}$  permite hallar el momento magnético (magnetones de Bohr) que resulta ser

$$\mu = 1,78 \mu_B$$

valor que está de acuerdo con el momento magnético del  $\text{Cu}^{++}$  que corresponde a

$$S = \frac{1}{2} (1,72 \mu_B).$$

En la Tabla 10 se incluyen los valores de  $\chi$  calculados con la ley de Curie de los que se ve la linealidad de los valores obtenidos.

### Agradecimientos

La construcción de esta instalación ha sido en muchas de sus partes una labor ardua que ha exigido la colaboración de personas muy variadas en sus capacidades técnicas. En primer lugar, todo el personal de la Cátedra de Óptica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza, y, en especial, el Profesor J. Casas y el Doctor J. R. Francisco Moneo han contribuido con su entusiasmo, sugerencias y proyectos de partes de la instalación a su consecución. El Doctor Ingeniero J. Gómez Gómez nos ha ayudado en la revisión de los planos y con su vigilancia durante la construcción mecánica de gran parte de la balanza. Varios compañeros que trabajan en la Sección nos han ayudado en las medidas. S. Álvarez Pérez ha trabajado durante la realización de su Tesis Doctoral con una beca del P. I. O. Finalmente, F. Gómez Beltrán quiere agradecer a la Dirección y personal del Kamerlingh Onnes Laboratorium de la Universidad de Leiden las facilidades que le dieron durante su estancia en el mismo con una beca del C. S. I. C.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] H. M. GIJSMAN: *Magnetische Eigenschappen van enkele Antiferromagnetische Zouten tussen 1 en 300°K*. Tesis Doctoral. Leiden (1958).
- [2] W. J. DE HASS y C. J. GORTER: *Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam* 33, 676 (1930).
- [3] B. CABRERA y A. DUPEIER: *An. R. Soc. Esp. Fis. y Quím.* 27, 671 (1929).
- [4] P. COSSEE: *Magnetic properties of cobalt in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and other oxides*. Tesis Doctoral. Leiden (1956).
- [5] P. W. SELWOOD: *Magnetochemistry*. Interscience Publishers Inc. (1943).
- [6] J. C. JACKSON: *Comm. n.º 163 of the Physical Laboratory of the University of Leiden*.



## EL MATERIAL CELULOSICO EN ESCAMAS PELTADAS

P O R

M.<sup>a</sup> DEL PILAR LAGUÍA MINGUILLÓN

Laboratorio de Biología — Facultad de Ciencias de Zaragoza

### Summary

We have revised the biological Herbarium plants which have his epidermis protected by cellulose trichomes, the biggest refractive index of which are in radial position, like positives spherulites.

Muchas plantas poseen en su epidermis pelos o tricomas de misión protectora, que las aíslan de las variaciones de temperatura, de la luz, etc.

Los tricomas pueden presentarse en todos los órganos de la planta y pueden persistir durante toda la vida o ser poco duraderos. Algunos pelos persistentes permanecen vivos; otros pierden el protoplasma y se secan.

Las células muertas de los tricomas están llenas de aire, por lo que aparecen blancas, debido a la refracción total de la luz.

Los tricomas pueden presentar formas muy variadas dentro de las distintas familias, e incluso dentro de una misma planta, por lo que se han empleado para la clasificación de géneros e incluso especies de ciertas familias, por determinados autores (Heintzelmann y Howar; Hof, Metcalfe y Chalk; Rollins, citados en *Plant Anatomy*, por Katherina Esau).

Las formas más frecuentes son las de pelo, unicelular o pluricelular, ramificado o no. Los pelos pluricelulares constan de un pie introducido en la epidermis y un cuerpo proyectado hacia fuera.

Otro tipo común de tricomas es el peltado, de forma de un escudete discoidal sostenido sobre un pedúnculo o sujeto directamente al pie.

Un tricoma se inicia como una protuberancia de la célula epidérmica que se alarga, teniendo lugar varias divisiones, transformándose en una estructura pluricelular (Cooper; Netolitzki).

Las membranas de los tricomas son generalmente celulósicas, aunque también pueden estar lignificadas o encontrarse impregnadas de sílice o carbonato cálcico (Beyrich).

### Material estudiado

El material estudiado procede de los herbarios: Hn. Elías; de la Facultad de Ciencias; Frío y Tremols; Plantes d'Espagne, Fr. Sennen; B. y C. Vicioso; de la Cátedra de Biología de la Facultad de Ciencias de Zaragoza.



La observación microscópica y microfotografías de los pelos peltados, vistos por su cara superior, se ha realizado empleando luz ordinaria y luz polarizada con Nícoles cruzados y las preparaciones se han montado en bálsamo de Canadá, índice de refracción 1,52 y Eukitt, índice de refracción, 1,49.

Reseñamos el material empleado por orden alfabético con las indicaciones de fecha, procedencia, etc. que figuran en el correspondiente herbario.

*Chrozophora tinctoria*, Juss: Herbarium Aragonense. B. y C. Vicioso. Calatayud, 15-VII-1910. Legado Vicioso.

*Chrozophora tinctoria*, Juss: Plantes d'Espagne. Fr. Sennen. Valencia. Benicarló, Ailloux du Barranquete. IX, 1909.

*Elaeagnus angustifolia*, D. C.: Daroca, 11-V-1965.

*Elaeagnus angustifolia*, D. C.: Herbario de la Facultad de Ciencias.

*Elaeagnus angustifolia*, D. C.: Zaragoza, Parque Primo de Rivera, 17-VI-1965.

*Elaeagnus purgens*, Thumb: Blanes. Jardín Botánico, 1966.

*Helianthemum aegyptiacum*, Mill: Herbario de la Facultad de Ciencias, 22-IV-1852.

*Helianthemum intermedium*, D. C.: Herbario de la Facultad de Ciencias. Cistaceas. Torrecilla de Alcañiz, 1852.

*Helianthemum lavandulaefolium*, D. C.: Plantes d'Espagne. Fr. Sennen núm. 743. Valencia. Peñíscola; Tarragona, mayo, junio. 1909.

*Helianthemum ledifolium*, Willd: Hn. Elías. Castilla, Bugedo, 30-V-1908.

*Helianthemum marifolium*, Pers: Herbario de la Facultad de Ciencias. Torrecilla de Alcañiz, 1852.

*Helianthemum paniculatum*, Dun: Plantes d'Espagne. Fr. Sennen núm. 647. Aragón, Cataluña, 10-IV-1908.

*Helianthemum squamatum*, Pers: Herbario de Frío y Tremols. Monte de Pola y en Remolinos.

*Helianthemum squamatum*, Pers: Herbario de la Facultad de Ciencias. F. Cistaceas, 1854.

*Helianthemum squamatum*, Pers: Herbario de la Facultad de Ciencias. Monte de Pola y en Relominos, junio 1887.

*Helianthemum squamatum*, Pers: Herbarium Aragonense, B. y C. Vicioso. Calatayud, 30-VI-1910. Legado Vicioso.

*Helianthemum squamatum*, Pers: Plantes d'Espagne. Hn. Sennen núm. 648. Aragón, Cataluña, 16-VI-1908.

*Helianthemum tuberaria*, Mill: Plantes d'Espagne. Fr. Sennen. Forma oblongifolia. Castilla. Pancorbo, VII-1907.

*Solanum elaeagnifolium*, Willd: Herbario de la Facultad de Ciencias. Jardín Botánico de Madrid, Torrecilla de Alcañiz, 1857.

En las preparaciones microscópicas obtenidas con este material, se han realizado cinco medidas del diámetro de las escamas, obteniéndose los valores siguientes:

*Chrozophora tinctoria*: 705,37 micras.

*Elaeagnus angustifolia*: 357,45 micras.

*Elaeagnus purgens*: 409,5 micras.

*Helianthemum squamatum*: 331,20 micras.

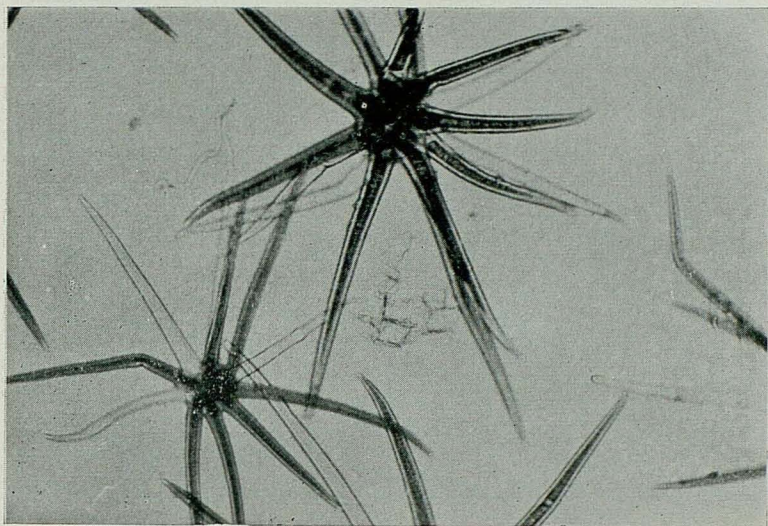
*Helianthemum intermedium*: 365,25 micras.

*Solanum elaeagnifolium*: 501,15 micras.

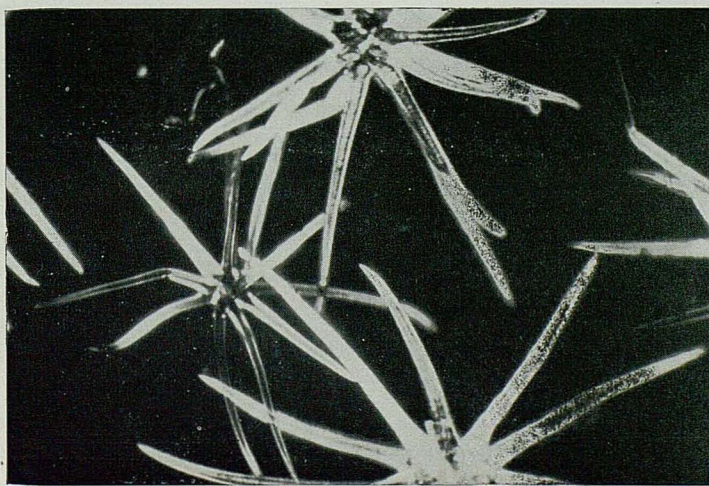
### *Chrozophora tinctoria*

En *Chrozophora tinctoria*, las escamas peltadas son de perfecta forma estrellada, cuyo número de brazos oscila de 12 a 13 y en los que se aprecia muy bien los engarces en el centro, a manera de articulaciones. Se han observado en la hoja, tallo y fruto, presentando éste, además, escamas peltadas en forma de escudete.



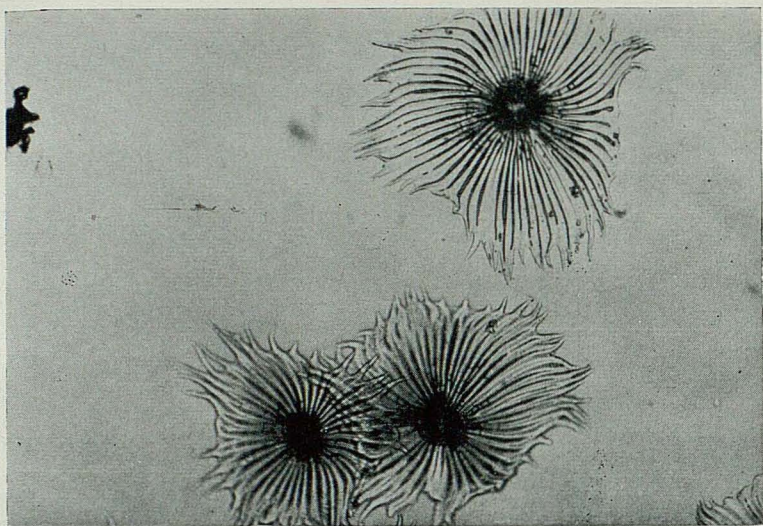


For. n.º 1. — *Chrozophora tinctoria*, Juss. — Plantes d'Espagne. Fr. Sennen, año 1909, Luz ordinaria, 63 aumentos.

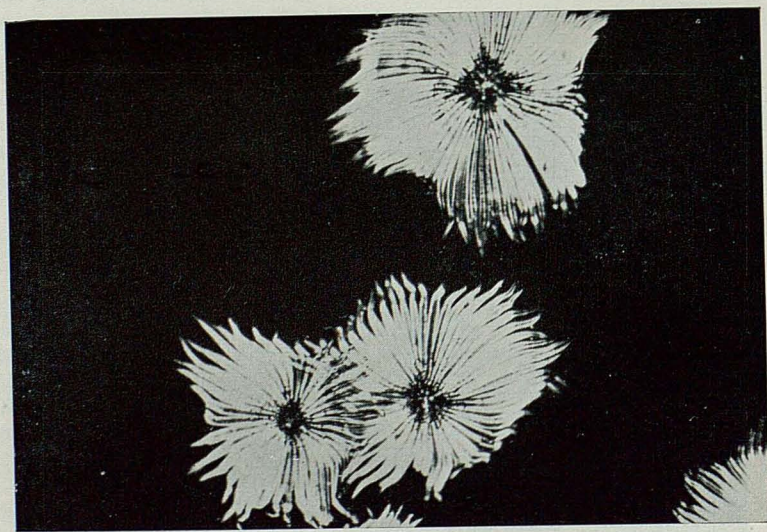


For. n.º 2. — La misma preparación anterior. — Luz polarizada, nicoles cruzados. — 63 aumentos.





FOT. n.º 3.—*Helianthemum squamatum*.—Luz ordinaria.—63 aumentos

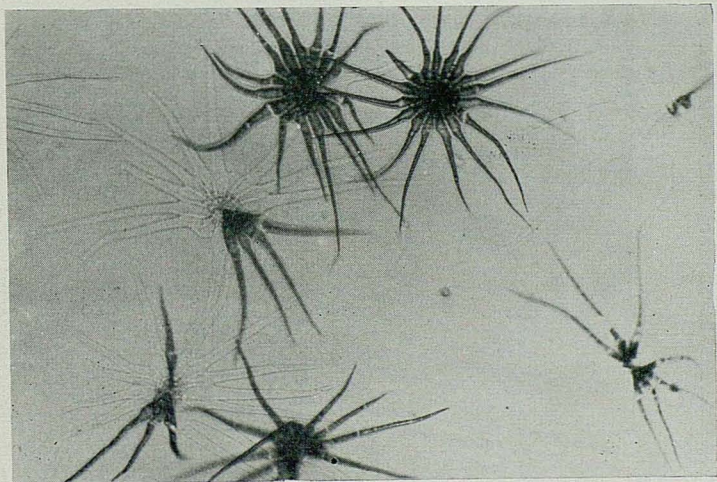


FOT. n.º 4. — La misma preparación anterior. — Luz polarizada. Nicols cruzados. — 63 aumentos.





For. n.º 5. — *Solanum elaeagnifolium*, Willd. — Herbario de la Facultad de Ciencias. — Luz ordinaria, 63 aumentos.



For. n.º 6. — La misma preparación anterior. — Luz polarizada. Nícoles cruzados. — 63 aumentos.





For. n.º 7. — *Elaeagnus angustifolia* (hoja). — Herbario de la Facultad de Ciencias, compensador lámina de yeso, rojo primer orden, 250 aumentos.



For. n.º 8. — *Solanum elaeagnifolium*. Herbario de la Facultad de Ciencias. — Luz polarizada, compensador lámina de yeso, rojo primer orden, 63 aumentos.



## Elaeagnus

a) *Elaeagnus angustifolia*. — Las escamas peltadas de *Elaeagnus angustifolia* son siempre en forma de escudetes muy compactos, existiendo también en la hoja, tallo y cáliz.

b) *Elaeagnanus purgens*. — Son semejantes a las del anterior. En éste existe una forma *variegata* en la que las escamas son más tenues y peor formadas en las zonas amarillentas que en las verdes.

## Helianthemum

Entre los *Helianthemum*, los hay que presentan escamas peltadas en forma estrellada de brazos muy largos (*H. Aegyptiacum*, *H. intermedium*, *H. ledifolium*, escamas en forma de escudete (*H. squamatum*), mientras que otros, *H. lavandulaefolium*, presentan pelos no peltados, o el *H. tuberaria* que presenta escamas mezcladas con pelos no peltados.

Sólo hemos dedicado atención a los que presentaban escamas peltadas típicas.

## Solanum

Las escamas peltadas de *Solanum elaeagnifolium* son semejantes a las de *Chrozophora*.

Llegamos a la conclusión de que los índices mayores de refracción del material celulósico de los pelos escamosos, están en posición radial, como es normal en los pelos peltados o en escamas, lo que es comprobable mediante el empleo del compensador de yeso, rojo de primer orden (fotografías núm. 7 y núm. 8).



## LOS AGENTES DE LA FERMENTACION VINICA EN LA ZONA DE ARAGON. CARACTERISTICAS FUNDAMENTALES\*

P O R

F. GARCÍA HÉGARDT

El trabajo realizado ha tenido por objeto el reconocimiento, clasificación y estudio de las características básicas de las levaduras que fermentan el vino en Aragón. Con esta labor, se contribuye a completar el cuadro microbiológico español, sobre el que Iñigo y col. [1], [2], [3], [4] habían realizado ya estudios similares.

El aislamiento de los blastomicetos se efectuó según las técnicas descritas por CASTELLI [5]. Como medios base fueron tomados mostos de uva, sin sulfitar, de seis pueblos de la provincia de Zaragoza: Pozuelo de Aragón, Fuendejalón, Fuendetodos, Villanueva de Huerva, Paniza y La Almunia de Doña Godina. Una vez aisladas las levaduras se clasificaron, utilizando para su identificación, un conjunto de pruebas morfológicas y bioquímicas descritas en la bibliografía [6].

Como consecuencia de los aislamientos, se obtuvieron 190 cepas de levaduras, correspondientes a 16 especies: 12 esporígenas y 4 no esporígenas.

Las especies halladas fueron: *Saccharomyces ellipsoideus* HANSEN, *Saccharomyces magingi* GUILLIERMOND, *Saccharomyces pastorianus* HANSEN, *Saccharomyces oviformis* OSTERWALDER, *Saccharomyces steineri*, *Saccharomyces heterogenicus* OSTERWALDER, *Candida tropicalis*, *Saccharomyces chevalieri* GUILLIERMOND, *Saccharomyces veronae* LODDER y KREGER VAN RIJ, *Saccharomyces delbrueckii* LINDNER, *Saccharomyces willianus* SACCARDO, *Torulaspora rosei* GUILLIERMOND, *Kloeckera apiculata* (REES) JANKE, *Torulopsis baccilaris* KROAMER y KRUMBHOLZ, *Kloeckera lafarrii* (KLOECKER) JANKE y *Candida pulcherrima* (LINDNER) WINDISCH.

En la Tabla I, se detalla el número de cepas esporígenas y no esporígenas, distribuidas en las tres fases fermentativas. Puede observarse que:

- 1) No hay especies no esporígenas en la tercera fase fermentativa.
- 2) En la segunda fase, ha sido aislado casi el doble número de levaduras capaces de formar esporas que de no capaces para ello, lo que significa que el proceso fermentativo, en su mitad, es llevado por especies esporígenas.
- 3) En la primera fase de fermentación, las levaduras no esporígenas son las responsables de la marcha del proceso, puesto que se hallaron en proporción doble a las esporígenas.
- 4) No se encuentran levaduras apiculadas esporígenas del tipo *Hanseniaspora*.

En la Tabla II, se muestran los porcentajes de frecuencia de aparición de las levaduras en mostos, y respecto al total de las cepas halladas. También se hace presente la capacidad fermentativa máxima y mínima, expresada en acidez volátil y grado alcohólico.

\* Extracto de la Tesis Doctoral del autor.

\* Realizado con la ayuda de una Beca de la Fundación JUAN MARCH, 1962.



TABLA I

Frecuencia de las especies en las distintas fases de la fermentación

ESPECIES AISLADAS	Fase 1. <sup>a</sup>	Fase 2. <sup>a</sup>	Fase 3. <sup>a</sup>
<i>No esporígenas</i>			
<i>Kloeckera apiculata</i> ... ..	33	23	—
<i>Kloeckera lafarii</i> ... ..	2	—	—
<i>Torulopsis baccharis</i> ... ..	1	1	—
<i>Candida pulcherrima</i> ... ..	1	1	—
<i>Total cepas no esporígenas</i> ... ..	37	25	—
<i>Esporígenas</i>			
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i> ... ..	17	20	49
<i>Saccharomyces mangini</i> ... ..	2	6	3
<i>Saccharomyces pastorianus</i> ... ..	1	5	—
<i>Saccharomyces oviformis</i> ... ..	—	3	3
<i>Saccharomyces steineri</i> ... ..	1	2	1
<i>Saccharomyces heterogénicus</i> ... ..	—	2	2
<i>Saccharomyces veronae</i> ... ..	1	1	—
<i>Saccharomyces chevalieri</i> ... ..	—	1	1
<i>Saccharomyces delbrueckii</i> ... ..	—	1	—
<i>Saccharomyces willianus</i> ... ..	—	—	1
<i>Candida tropicalis</i> ... ..	—	—	4
<i>Torulaspora rosei</i> ... ..	1	—	—
<i>Total cepas esporígenas</i> ... ..	23	41	64
<i>Total cepas</i> ... ..	60	66	64

Cepas referibles a especies esporuladas ... .. 67,4 %

Cepas referibles a especies no esporuladas ... .. 32,6 %

Con los datos obtenidos sobre la actividad fermentativa, se realizó un estudio comparativo, tomando las cepas correspondientes a una misma especie, y agrupándolas por regiones dentro de toda la zona de Aragón.

Los resultados indican que, para niveles de probabilidad de 0,05 y 0,01, se dan diferencias —en general— no significativas, en aquellas localidades de proximidad geográfica y climatológica, mientras que en otras hay diferencias significativas o altamente significativas, coincidiendo con distintas condiciones de cultivo.

Con las levaduras aisladas se hizo un estudio de resistencia a conservadores químicos, usando metabisulfito potásico y ácido sórbico. Los resultados demuestran la gran resistencia de estas levaduras que, naturalmente, varía de unas especies a otras, siempre manteniéndose por encima de los valores dados en la bibliografía.

Son de destacar las especies *Saccharomyces chevalieri* y *Saccharomyces heterogénicus*, con 2800 mg/l. de metabisulfito en siembra fresca. Por orden decreciente, siguen *Saccharomyces delbrueckii*, *Saccharomyces pastorianus*, *Saccharomyces ellipsoideus*, *Saccharomyces willianus*, *Saccharomyces mangini*, *Candida pulcherrima*, *Kloeckera apiculata*, *Torulaspora rosei*, *Kloeckera lafarii* y *Saccharomyces veronae*.

En las pruebas con ácido sórbico, la acción inhibitoria de los enzimas se superpone a la acción letal y, de este modo, se observa detención en la fermentación, pero pervivencia de las levaduras con cantidades superiores de conservador.



TABLA II

Frecuencia de las distintas especies de Aragón. Su poder fermentativo y producción de acidez volátil

Especies aisladas	Mostos en los que se aisló la especie	Porcentaje %	N.º de cepas aisladas	Porcentaje %	Alcohol		Acidez volátil	
					Máx.	Mín.	Máx.	Mín.
Sacch. ellipsoideus ... ..	12	100	86	45,2	19,21	14,60	1,87	0,79
Kloeck. apiculata ... ..	10	83,3	56	29,4	5,27	2,73	1,54	0,77
Sacch. mangini ... ..	8	66,6	11	5,7	17,31	13,85	1,74	0,64
Sacch. pastorianus ... ..	3	25,0	6	3,3	12,16	9,99	1,15	0,36
Sacch. oviformis ... ..	4	33,3	6	3,3	18,67	15,91	1,16	0,84
Sacch. steineri ... ..	3	25,0	4	2,1	17,15	14,87	1,58	0,88
Candida tropicalis ... ..	4	33,3	4	2,1	4,79	3,37	0,29	0,14
Sacch. heterogenic. ... ..	3	25,0	4	2,1	18,00	16,42	1,26	0,79
Sacch. veronae ... ..	1	8,3	2	1,0	9,40	8,54	0,40	0,28
Torulopsis bacc. ... ..	2	16,6	2	1,0	11,61	10,58	0,93	0,80
Kloeckera lafarrii ... ..	1	8,3	2	1,0	4,28	4,12	1,10	0,58
Candida pulcherr. ... ..	2	16,6	2	1,0	2,38	2,15	0,16	0,14
Sacch. chevalieri ... ..	2	16,6	2	1,0	17,73	16,64	1,04	0,98
Sacch. delbrueckii ... ..	1	8,3	1	0,5	15,27		1,69	
Sacch. willianus ... ..	1	8,3	1	0,5	15,75		1,45	
Torulasporea rosei ... ..	1	8,3	1	0,5	10,69		0,36	

La especie más resistentes, en orden decreciente son: *Saccharomyces ellipsoideus*, *Saccharomyces willianus*, *Saccharomyces pastorianus*, *Saccharomyces heterogenicus*, *Saccharomyces mangini*, *Saccharomyces delbrueckii*, *Torulopsis baccilaris*, *Kloeckera apiculata*, *Kloeckera lafarrii*, *Turolasporea rosei*, *Saccharomyces veronae*.

Las proporciones de ácido sórbico que soportan son superiores a las aportadas por la bibliografía [7], ya que, en la especie más resistente, llegan a 1100 mg/l.

Se efectuaron pruebas sobre requerimientos vitamínicos de las especies de bajo poder fermentativo, *Kloeckera apiculata*, *Candida pulcherrima* y *Candida tropicalis*, ensayándose las vitaminas B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, ácido para-amino benzoico, biotina, inositol y pantotenato cálcico. Los ensayos se hicieron dobles: en uno de ellos, se ponía en suspensión la levadura correspondiente con el medio básico y cada una de las vitaminas alternativamente; en el otro, se ponían todas las vitaminas a la vez, menos una alternativamente. Los resultados indican que:

1) La especie *Kloeckera apiculata* necesita inositol y ácido pantoténico, en el medio base, de un modo absoluto. No precisa biotina ni Vit. B<sub>2</sub>, pues en su ausencia fermenta el medio igual que el blanco. La acción de las vitaminas B<sub>1</sub> y ácido nicotínico refuerza el proceso fermentativo.

2) La especie *Candida pulcherrima* necesita biotina, puesto que da un quimismo fermentativo notable en presencia de ella, y sin significación en su ausencia, aunque están todas las demás. Prácticamente, el resto de vitaminas no tienen ningún efecto en presencia de la primera.

3) La especie *Candida tropicalis*, cultivada en presencia de biotina, se desarrolla a gran velocidad, fermentando el substrato base. Influyen también favorablemente inositol y vitamina B<sub>1</sub>, no siendo significativo el efecto del resto de vitaminas ensayadas.



BIBLIOGRAFIA

- [1] CASTELLI, T., IÑIGO, B.: Ann. Fac. Agr. Univ. Perugia 13, 1-20, 1957.
- [2] CASTELLI, T., IÑIGO, B.: Ann. Fac. Agr. Univ. Perugia 13, 117-142, 1957.
- [3] IÑIGO, B., VÁZQUEZ, D., ARROYO, V.: Rev. Ciencia Aplicada 93 296-305, 1963.
- [4] IÑIGO, B.: Rev. Agroq. y Technol. de Alimentos IV, 2, 166, 1964.
- [5] CASTELLI, T.: Atti VI Congr. Int. de Microbiología, Roma. 1953.
- [6] LODDER, J., KREGER VAN RIJ, N. J. W.: The Yeasts. North Holland publ. compa. Amsterdam, 1932.
- [7] TARANTOLA, C.: Atti Acc. Ital. della Vite e del Vino, 9, 1, 1958.



## ESTUDIO COMPARATIVO DE DIVERSOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CORRECCION AUTOMATICA DE INSTRUMENTOS OPTICOS

P O R

J. R. DE F. MONEO, M. QUINTANILLA y M.<sup>a</sup> J. YZUEL

Cátedra de Optica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza

La corrección automática de instrumentos ópticos consta fundamentalmente de las tres partes siguientes: Elección de una configuración de partida, adopción de un criterio para valorar la imagen, y puesta a punto de un procedimiento automático que, modificando la configuración, llegue a obtener la mejor imagen posible. En el presente trabajo nos proponemos estudiar esta última parte. Para ello expondremos los diferentes procedimientos utilizados por nosotros analizando los resultados obtenidos.

Como criterio para valorar la imagen, sin que esto suponga pronunciarse sobre su conveniencia, hemos adoptado las aberraciones geométricas: esférica, coma, astigmatismo, curvatura y distorsión.

### Método del gradiente

A partir de cierta configuración inicial se calculan las aberraciones tomando como función de mérito del sistema la suma de sus cuadrados.

Se trata de modificar los parámetros (nosotros hemos trabajado únicamente con los radios de curvatura en este caso) hasta que dicha función alcance el valor mínimo.

Para ello se dan variaciones pequeñas a cada uno de los radios obteniendo en cada caso la nueva función de mérito. Por cociente de incrementos obtenemos las derivadas parciales que nos dan la dirección del gradiente en el punto de partida.

A continuación se modifican todos los radios con incrementos proporcionales a las componentes del gradiente obteniendo un nuevo punto. Si en éste es menor el valor de la función de mérito, volvemos a incrementar todos los radios en la misma cantidad hasta obtener el mínimo en la dirección del gradiente, que se ajusta finalmente por interpolación.

A partir de este momento volvemos a repetir todo el proceso descrito hasta alcanzar el mínimo definitivo.

El procedimiento es de extraordinaria lentitud, pues, considerando el problema con dos parámetros para mayor sencillez (fig. 1) como las curvas de nivel de la función de mérito son en general elipses bastante excéntricas, a menos que se tenga un gran



acierto en la elección del punto inicial, son necesarias gran número de etapas para alcanzar el mínimo.

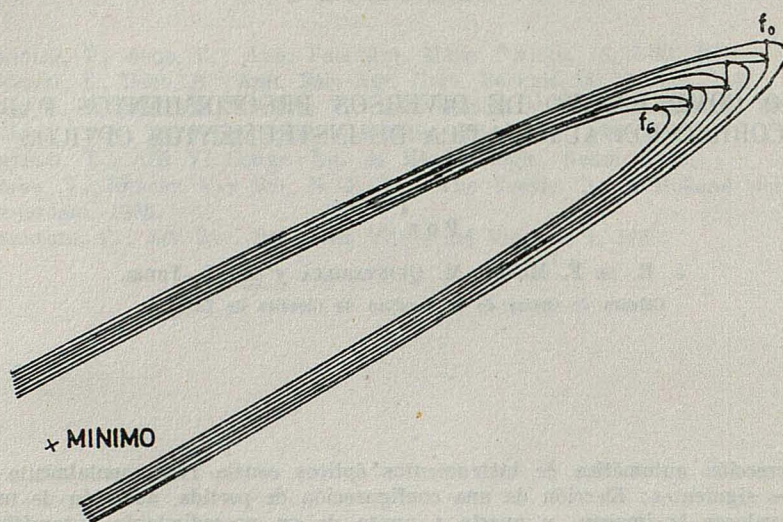


Fig. 1

### Método de la diagonal

En este método hemos intentado efectuar la corrección a partir del valor inicial incrementando los radios en unos valores tales que, en lugar de seguir la dirección del gradiente, sigamos una dirección que apunte más hacia el mínimo.

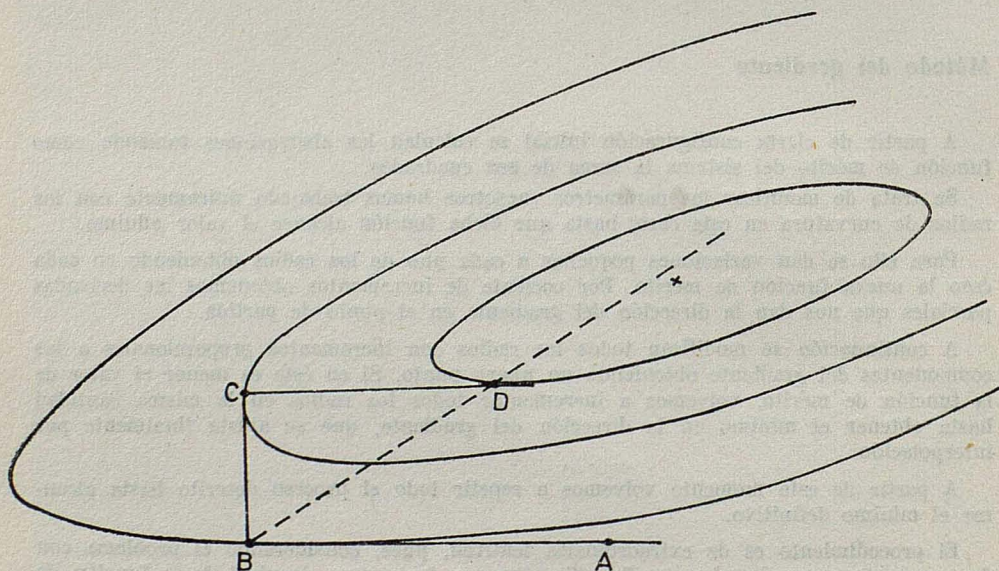


Fig. 2



Para ello (fig. 2) a partir del estado inicial, (punto A), modificamos uno de los radios por tanteos hasta obtener el mínimo de la función de mérito (punto B). Modificamos ahora el otro radio, hasta obtener análogamente el mínimo (punto C). De nuevo hacemos variar el primero, si seguimos considerando el caso de dos parámetros, hasta obtener el mínimo (punto D). La diagonal trazada entre dos puntos extremos de mínimo parcial, apunta hacia el mínimo total con mayor aproximación que el gradiente. Por lo tanto, a partir del punto D (no del inicial) incrementamos los parámetros en cantidades proporcionales a los segmentos BC y CD respectivamente, hasta obtener el mínimo en la dirección diagonal.

A partir de entonces se repite todo el proceso.

Este método ha funcionado satisfactoriamente hasta llegar a las proximidades del mínimo de la función de mérito, pero en esa zona final se vuelve muy inseguro oscilando los valores que se obtienen sin que resulte clara la convergencia hacia el resultado final.

### Método del paraboloide

Considerando que la función de mérito en las proximidades del mínimo, puede sustituirse por una forma cuadrática, hemos intentado ajustar esta aproximación a partir de un desarrollo en serie. Basta para ello calcular las derivadas parciales de la función respecto a los parámetros del sistema en el punto inicial. Estas derivadas se calculan por cociente de incrementos, y aquí estriba la principal dificultad del método, pues no se puede conocer a priori el valor más indicado para los incrementos de las variables de modo que las derivadas así obtenidas sean suficientemente aproximadas.

TABLA I

Función = 0,12307341

#### RADIOS DE CURVATURA

55,9600  
-55,9600  
2308,7380

Focal = 140,0000

Sp = 133,5981

#### ABERRACIÓN ESFÉRICA

D	F	C
0,3490	0,1290	0,1641

Función = 0,04410779

Función = 0,00582038

Función = 0,00012558

Función = 0,00000063

Función = 0,00000005

Función = 0,00000000

#### RADIOS DE CURVATURA

53,4688  
-57,2224  
811,8096

Focal = 140,0000

Sp = 133,2772

#### ABERRACIÓN ESFÉRICA

D	F	C
0,0000	-0,0209	-0,0209



De todas formas los programas fundados en este método han conducido a resultados bastante satisfactorios.

Para evitar el inconveniente del cálculo de las derivadas, hicimos un ensayo para la corrección de un doblete acromático en el que ajustábamos el paraboloide exactamente. Utilizábamos el último radio para conservar la focal, y a los dos primeros les dábamos variaciones de modo que resultasen 6 puntos, con lo que quedaba definida la cuádrica.

Este método en el caso del doblete dio un resultado totalmente satisfactorio. La tabla I muestra la evolución del cálculo.

Al intentar aplicarlo a sistemas más complejos el método conduce con relativa facilidad a zonas próximas al mínimo en algunos casos, pero en otros da lugar a oscilaciones e incluso retrocesos en la corrección. Analizado el comportamiento de la función de mérito se ha visto que presenta numerosas ondulaciones, en lugar de un único mínimo, no siendo posible por lo tanto ajustarle una función cuadrática.

### Método semiautomático

Dadas las dificultades que presenta la corrección totalmente automática de un sistema óptico hemos utilizado un método semiautomático que en los casos probados ha dado resultados más satisfactorios.

En primer lugar, a partir del formato elegido, se hace la corrección para las aberraciones de tercer orden.

Esta corrección se efectúa modificando sucesivamente todos los parámetros (radios, distancias, índices) y buscando para cada uno de ellos el mínimo de la función. Cuando se han completado los parámetros, se modifican todos simultáneamente en cantidades proporcionales a las obtenidas anteriormente.

Lograda la mejor corrección dentro del tercer orden se hace una corrección para media abertura y campo siguiendo el mismo procedimiento.

Por último, y a partir del formato obtenido con las anteriores etapas, se repite nuevamente el proceso para el valor total de la abertura y el campo.

Este procedimiento, a menos que se disponga de un ordenador de gran capacidad, no puede hacerse totalmente automático debido a la necesidad de utilizar unos vidrios que se encuentren en el catálogo y a las cotas límites que deben cumplir los radios y espesores si queremos que las lentes no lleguen a tamaños demasiado pequeños o incluso sin sentido físico. Se hace necesaria la intervención del operador que vigila la marcha de la corrección.

Los autores agradecen al Prof. J. Casas, Director del Departamento de Física Fundamental de esta Universidad, por su interés en este trabajo.



# ESTUDIO DE UN CRITERIO NUMERICO PARA VALORAR LA IMAGEN DE UN SISTEMA OPTICO

P O R

J. R. DE MONEO, M.<sup>a</sup> J. YZUEL y M. QUINTANILLA

Cátedra de Optica de la Facultad de Ciencias de Zaragoza

En un trabajo anterior (1) se estudiaba experimentalmente la calidad de una imagen fotográfica en presencia de aberraciones. El estudio se hacía con un doblete de focal 175 mm., del cual se disponía de los datos de fabricación. Esto permitía calcular los diagramas de impactos, para diferentes posiciones del plano imagen y diferentes ángulos de campo, al mismo tiempo que se obtenían fotografías de una pantalla en análogas circunstancias.

Al final del trabajo se apuntaba la conveniencia de poder llegar a asignar a cada imagen un número que fuera una medida de su calidad y que pudiera obtenerse a partir de los parámetros del sistema mediante cálculo.

El poder asignar un número a la calidad de la imagen es de fundamental importancia para la corrección de instrumentos ópticos mediante ordenadores electrónicos.

Se estudiaba el problema en el sentido de buscar una función que aplicada a las coordenadas de los impactos teóricos de los rayos en cada plano imagen diese valores que proporcionasen una idea del juicio subjetivo de calidad que da el observador al mirar una fotografía realizada experimentalmente en idénticas condiciones a como se calcula el diagrama de impactos.

En este trabajo nos proponemos continuar dicho estudio probando con mayor número de funciones y además emprender un procedimiento nuevo en el que se toma como punto de partida la función de transmisión de frecuencias espaciales calculada teóricamente a partir de los parámetros del sistema.

## Diagrama de impactos

En la Tabla I se han indicado los valores que toman las funciones probadas para distintas posiciones del plano imagen, en los tres casos de punto en el eje, a medio campo, o en borde. La primera columna indica la distancia en milímetros del plano considerado al plano imagen paraxial estando ordenados por filas en cada grupo según calidad decreciente tal como se aprecia por varios observadores.

En primer lugar hemos estudiado el criterio de tomar como función la suma de las distancias del impacto de cada rayo en el plano imagen, al punto de mayor concentración de luz, o la suma de sus cuadrados. Esta última función es la que se toma habitualmente para la corrección de sistemas, buscando la configuración que la hace mínima.

Designando por  $N$  el número de impactos y por  $R_i$  las distancias indicadas, podemos escribir estas funciones en la forma

$$F = \sum_{i=1}^N R_i \quad \text{o bien} \quad F = \sum_{i=1}^N R_i^2$$



Puede observarse que la ordenación que dan estas funciones no coincide en absoluto con la dada por la observación visual. En particular la  $\sum_{i=1}^N R_i^2$  es especialmente mala: las imágenes que indica como mejores corresponden a casos en que la imagen de un punto queda repartida igualmente en una mancha simétrica. Hemos comprobado sin embargo que es preferible una concentración fuerte de luz, rodeada de un halo débil aunque sea extenso.

TABLA I

Posición de la imagen	$\sum R_i$	$\sum R_i^2$	$\sum 1/R_i$	$\sum 1/R_i^2$	
-2	5,5	1,4	49,1	38,4	EJE
-3,5	3,8	0,5	48,6	34,0	
-1	7,4	2,4	41,7	32,3	
-5,5	4,3	0,6	41,0	26,0	
0	9,8	3,7	30,4	20,0	
-7,5	8,7	2,0	15,4	2,7	
1	12,2	5,4	21,8	11,0	
-2	19,3	22,2	35,9	28,0	MEDIO CAMPO
-1	21,8	26,6	32,8	26,0	
-3,5	16,4	16,8	32,7	21,2	
0	24,9	32,4	26,3	18,9	
-5,5	13,3	10,6	24,8	12,5	
1	28,0	38,4	—	12,6	
-7,5	11,9	6,6	20,5	9,2	
-3,5	65,6	217,6	17,5	13,2	BORDE
-5,5	58,6	182,9	18,7	11,8	
-2	71,5	247,6	14,0	9,3	
-7,5	52,3	152,7	17,0	9,1	
-1	75,4	268,3	11,4	6,7	
-9,5	46,2	124,2	14,8	6,7	

Basándonos en esto y para dar mayor importancia a los impactos próximos, hemos probado funciones de la forma

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_i^n}$$

dando a  $n$  los valores 1, 2 y 3.

Con el fin de evitar que un solo valor de  $R_i$  que saliese muy pequeño, nos diese una función casi infinita hemos tomado una cota  $A$  tal que para todo  $R_i < A$  hacemos  $R_i = A$ .

Teniendo esto en cuenta, y por cuestiones de normalización hemos escrito las funciones en la forma

$$F = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{A^n}{R_i^n}$$



La elección de esta cota A es un problema aparte. Fundándonos en la distribución ideal de la luz en la imagen de un punto, hemos tratado de ajustar a los diagramas de impactos en eje una expresión de la forma

$$y = \frac{C}{e^{\left(\frac{x}{A}\right)^2}}$$

representando esta función la curva densidad-distancia obtenida teóricamente del diagrama.

Hemos obtenido para A valores muy próximos a 0,03 que es el adoptado definitivamente para la cota pues representa la anchura media del pico en la función exponencial.

En la Tabla I se han indicado los valores de F para  $n = 1$  y  $n = 2$  pudiendo verse que este último conduce a una ordenación idéntica a la visual salvo en el caso de los planos  $-7,5$  y  $1$  del eje en que la imagen es ya de todos modos francamente mala.

### Función de transmisión

En la óptica moderna se estudia la formación de la imagen considerando el objeto descompuesto en una suma de frecuencias espaciales. El instrumento transmite estas frecuencias con mayor o menor contraste y esta ley de variación del contraste con la frecuencia (función de transmisión) debe caracterizar la calidad de la imagen.

El problema está en convertir a toda una función en un único número.

Nosotros para nuestro sistema en estudio, hemos calculado las funciones de transmisión para punto objeto en el eje y a medio campo, situando el plano imagen en las mismas posiciones indicadas anteriormente. El cálculo se ha hecho teóricamente, a partir de los parámetros del sistema, mediante una I. B. M. 1620 y el resultado para puntos del eje puede verse en la fig. 1.

Fácilmente se comprende que la imagen del plano  $-1$  sea preferible a la del plano  $0$ , dada la forma de las correspondientes funciones. La dificultad está en compararlas cuando estas curvas son de diferente estilo como en las posiciones  $-3,5$  y  $-5,5$ .

Nosotros intentamos primero tomar como medida de la calidad el área encerrada bajo la curva, pero el resultado no coincidía con la experiencia.

Pensamos luego en tomar el área comprendida entre la curva y un eje paralelo al de frecuencias y situado a la altura del mínimo contraste que se puede apreciar. Como en la pantalla objeto figuran unos tests de Foucault, podemos conocer experimentalmente cuál es la máxima frecuencia espacial transmitida y, mediante las gráficas, el mínimo contraste apreciado. Se han obtenido valores alrededor de 0,15 notablemente superiores al que señala para el ojo que es 0,02. Hay que tener en cuenta que nosotros hemos calculado las curvas de transmisión teóricas del instrumento pero sin tener en cuenta la pérdida de contraste en la emulsión fotográfica.

A la vista de este resultado hemos calculado las áreas tomando como umbrales de contraste los valores 0,2 y 0,15 y 0,1 respectivamente.

En el caso de puntos fuera del eje, la función de transmisión depende de la orientación que formen con el plano meridiano las frecuencias espaciales consideradas. Nosotros las hemos calculado para  $0^\circ$  y  $90^\circ$  obteniendo después el promedio de las áreas de ambas para cada caso.

Todos estos resultados pueden verse en la tabla II.



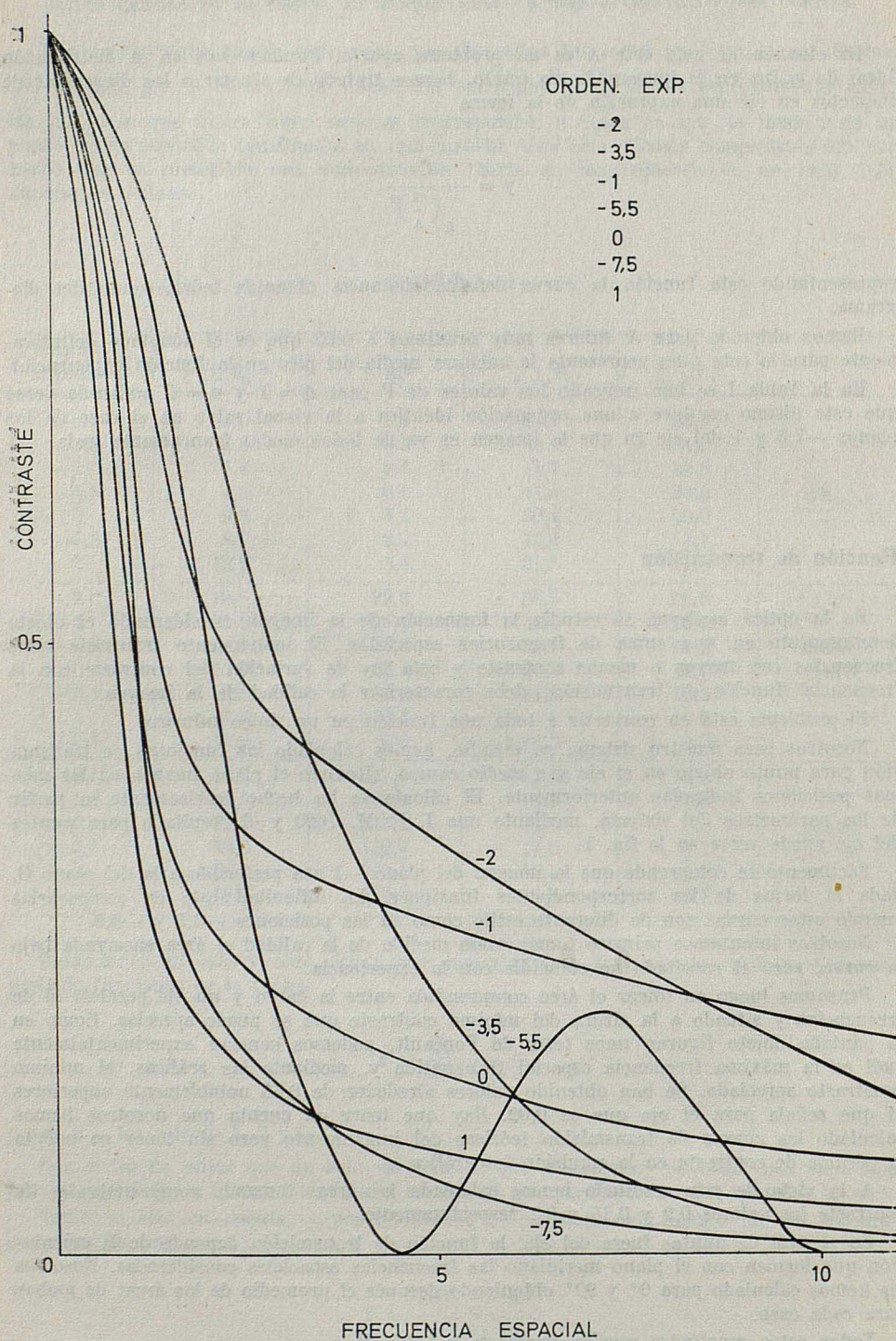




TABLA II

Posición de la imagen	Umbral 0,2			Umbral 0,15			Umbral 0,1			
-2		2,50			2,75			3,19		EJE
-3,5		2,19			2,47			2,78		
-1		1,68			2,17			2,97		
-5,5		1,54			1,69			1,97		
0		0,99			1,25			1,52		
-7,5		0,91			1,03			1,24		
1		0,79			0,92			1,07		
	0°	90°	Prom	0°	90°	Prom	0°	90°	Prom	
-2	1,19	1,14	1,16	1,64	1,59	1,61	2,21	2,01	2,11	MEDIO CAMPO
-1	0,80	1,22	1,01	1,66	1,80	1,48	1,60	2,36	1,98	
-3,5	1,25	0,99	1,12	1,58	1,27	1,42	1,82	1,50	1,68	
0	0,59	0,90	0,75	0,79	1,45	1,12	0,98	2,04	1,51	
-5,5	1,02	0,84	0,93	1,23	1,01	1,15	1,40	1,23	1,31	
1	0,50	0,60	0,55	0,62	0,93	0,78	0,79	1,26	1,03	

Para las imágenes en eje puede verse que los umbrales 0,2 y 0,15 dan una ordenación totalmente de acuerdo con la experimental incluso para las posiciones -7,5 y 1 en los que no respondía la función  $\sum \frac{1}{R_i^2}$  y esto a pesar de tratarse de curvas de forma totalmente distinta. El umbral 0,1 no responde bien en las primeras, es decir en las mejores.

Para medio campo, en que debido a las aberraciones las imágenes son en general peores que en eje, no responde el umbral 0,2 ;el 0,15 responde en las primeras, es decir las buenas, pero no en las peores; en cambio el 0,1 responde de todas.

Deducimos de esto que el ojo, al enfrentarse con una imagen, no utiliza para juzgarla todos los contrastes que es capaz de apreciar, sino que se vuelve más exigente a medida que la imagen es mejor.

Así pues, al aplicar estos resultados a la corrección automática de sistemas, se puede empezar con un umbral igual a cero calculando toda el área, es decir, la integral de la función de transmisión. A medida que esta integral aumenta, indicando una mejora en la calidad de la imagen, el mismo programa debe aumentar gradualmente el umbral hasta llegar al máximo de corrección posible.

Los autores agradecen al Prof. J. Casas, Director del Departamento de Física Fundamental de esta Universidad, por su interés en este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J. CASAS, J. R. DE F. MONEO, M. J. YZUEL: *La calidad de la imagen fotográfica en relación con el estado aberrante*. Rev. Ac. Ciencias. Zaragoza. XXI, 1966.



## LES MODULES TOPOLOGIQUES: RÉSULTATS RÉCENTS<sup>1</sup>

P A R

H. MASCART

### I. Rappels

Une topologie qui munit un groupe  $G$  d'une structure de groupe topologique a d'abord pour but de rendre continue la loi de composition interne sur  $G$ ; nous supposons celle-ci commutative et notée additivement en vue de l'étude des anneaux et des modules.

Avant de préciser la notion de module topologique, il est nécessaire de revenir sur celles de groupe topologique et d'anneau topologique.

#### I. 1. Groupes abéliens topologiques

Un module topologique  $E$  est, en premier lieu, *groupe abélien additif topologique*. Cela signifie que la topologie sur  $E$  doit assurer la continuité de l'addition et de la symétrie. La translation correspondant à un point  $x$  de  $E$  est donc un homéomorphisme; et les voisinages de  $x$  se déduisent, par cette translation, de ceux de l'origine  $O$  dans  $E$ .

Il suffit donc de connaître le filtre  $\mathcal{V}$  des voisinages de  $O$ .  $E$  est muni d'une structure de groupe topologique si  $\mathcal{V}$  vérifie les axiomes suivants:

( $g$ ): pour tout élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  il existe un élément  $V$  tel que  $V + V \subset U$ ;

( $g'$ ): si  $U$  appartient à  $\mathcal{V}$ , il en est de même de  $-U$ , qui traduisent simplement la définition.

#### I. 2. Anneaux topologiques

Mais il est nécessaire de préciser sur quel anneau  $A$  est défini le module  $E$ . Pour que la topologie sur  $E$  assure la continuité de la loi de composition externe, il faut connaître la topologie sur  $A$ . Celle-ci munit  $A$  d'une *structure d'anneau topologique* et si la multiplication  $y$  est également continue.

Le filtre  $\mathcal{A}$  des voisinages de zéro est donc soumis à deux conditions analogues à ( $g$ ) et ( $g'$ ) et aux axiomes:

( $\alpha$ ): pour tout élément  $\lambda$  de  $A$  et tout élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  il existe un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $\lambda b \subset a$  et  $b\lambda \subset a$ ;

( $\alpha'$ ): pour tout élément  $a$  de  $\mathcal{A}$ , il existe un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $bb \subset a$ .

---

<sup>1</sup> Este trabajo resume una serie de conferencias expuestas por el autor del 16 al 21 de abril de 1967 en el seminario Matemático de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.



Ces conditions sont en effet nécessaires; on montre qu'elles sont suffisantes grâce à l'égalité  $\lambda'\mu' - \lambda\mu = (\lambda' - \lambda)(\mu' - \mu) + \lambda(\mu' - \mu) + (\lambda' - \lambda)\mu$ .

A priori, aucune hypothèse n'est faite ni sur la commutativité de  $A$  (la légère simplification de  $(\alpha)$  n'apporterait guère d'intérêt), ni sur l'existence d'un élément unité.

### I. 3. Modules topologiques

Supposons enfin que,  $A$  étant un anneau topologique (en reprenant les notations du paragraphe précédent),  $E$  soit un  $A$ -module, à gauche pour fixer les idées; cette précision sera sous-entendue, chaque fois qu'elle n'est pas indispensable; car les propriétés des  $A$ -modules topologiques à droite sont analogues à celles qui vont être étudiées.

La topologie sur  $E$  est compatible avec sa structure de  $A$ -module si  $E$  est, de ce fait, un groupe additif topologique et si la loi de composition externe est continue. La première condition se traduit par les axiomes  $(g)$  et  $(g')$  imposés au filtre  $\mathcal{V}$  des voisinages de l'origine. Celui-ci est, de plus, soumis à:

$(m)$ : pour tout élément  $x$  de  $E$  et tout élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $ax \subset U$ ;

$(m')$ : pour tout élément  $\lambda$  de  $A$  et tout élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  il existe un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $\lambda V \subset U$ ;

$(m'')$ : pour tout élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  et un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tels que  $aV \subset U$ .

Ces conditions expriment la continuité séparée de la loi externe soit au zéro de l'anneau  $A$ , soit à l'origine de  $E$ , puis la continuité de cette loi au point  $(0,0)$ ; l'égalité  $\lambda'x' - \lambda x = (\lambda' - \lambda)(x' - x) + \lambda(x' - x) + (\lambda' - \lambda)x$  entraîne la continuité en tout point. Réciproquement, en raison de cette même égalité, ces axiomes assurent la continuité de la loi de composition externe en un point quelconque.

### I. 4. Remarques

On doit observer les points suivants:

$\alpha$ ) Cette étude va se distinguer déjà de celle des espaces vectoriels topologiques par les propriétés algébriques d'un  $A$ -module:  $A$  n'étant pas nécessairement unitaire, il en est donc a fortiori de même de  $E$ ; diviseurs de zéro...

Ainsi  $(m')$  signifie, dans le cas où  $A$  est un corps (mais non nécessairement un corps topologique) que  $\mathcal{V}$  est invariant dans toute homothétie de centro  $O$  et de rapport non nul. Nous verrons plus loin l'importance de cette condition qui, pourtant, n'est pas en général vérifiée par un  $A$ -module topologique.

$\beta$ ) Il convient de redire l'importance de la topologie sur  $A$ . Par exemple, si  $A$  est un anneau discret, les axiomes  $(m)$  et  $(m'')$  sont certainement vérifiés; et il reste le seul  $(m')$ ; cela rend possible l'étude des topologies "linéaires" où un système fondamental de voisinages de l'origine est formé de sous-modules de  $E$ .

Par contre, une conséquence de  $(m)$  est que la topologie discrète sur  $E$  n'est pas en général compatible avec sa structure de  $A$ -module; c'est le cas d'un anneau  $A$  non réduit à  $\{0\}$  et non discret, et d'un  $A$ -module  $E$  sans torsion.

$\gamma$ ) Un anneau  $A$  peut être considéré, au point de vue algébrique, comme un module sur lui-même. L'analogie entre les axiomes obtenus pour un anneau topologique et ceux qui concernent un  $A$ -module topologique montre que, si  $A$  est un anneau topologique, cette même topologie le munit d'une structure de  $A$ -module topologique; plus généralement  $A$  est un module topologique sur tout sous anneau de  $A$  muni de la topologie induite par celle de  $A$ .

$\delta$ ) Enfin dans les trois structures étudiées on a établi des axiomes concernant le filtre des voisinages de l'origine; on en déduirait aisément les axiomes relatifs à un système fondamental de voisinages de l'origine.



## II. Parties bornées

### II. 1. Première définition

Les données sont toujours un anneau topologique  $A$ , un  $A$ -module (à gauche) topologique  $E$ , le filtre  $\mathcal{A}$  des voisinages de zéro dans  $A$  et le filtre  $\mathcal{Q}$  des voisinages de l'origine dans  $E$ .

L'étude faite pour les espaces vectoriels topologiques suggère de dire qu'une partie  $P$  de  $E$  est *bornée* si pour tout voisinage  $U$  de l'origine dans  $E$  il existe un élément  $\lambda$  non nul de  $A$  tel que l'on ait  $\lambda P \subset U$ .

$\alpha$ ) Cette définition conduit aux propriétés élémentaires suivantes:

II. 1.1. Une partie d'une partie bornée de  $E$  y est bornée; en particulier, l'intersection d'une famille de parties bornées de  $E$  est bornée.

II. 1.2. L'adhérence  $\overline{P}$  d'une partie bornée  $P$  de  $E$  est bornée.

En effet, puisque  $E$  est un groupe additif abélien topologique,  $\overline{P}$  est l'intersection des  $P + V$  où  $V$  parcourt  $\mathcal{Q}$ ;  $\overline{P}$  est donc contenu dans l'un d'entre eux. Or, étant donné un voisinage  $U$  de l'origine dans  $E$ , il existe un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $U' + U' \subset U$ , puis un élément  $\lambda$  non nul de  $A$  tel que  $\lambda P \subset U'$ , enfin un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $\lambda V \subset U'$ . Par suite on a  $\lambda \overline{P} \subset \lambda(P + V) = \lambda P + \lambda V \subset U' + U' \subset U$ .

II. 1.3. Si  $f$  est une application linéaire continue de  $E$  dans un  $A$ -module (à gauche) topologique  $F$ , l'image par  $f$  d'une partie bornée  $P$  de  $E$  est bornée dans  $F$ .

En effet soit  $U'$  un voisinage de l'origine dans  $F$ ; il existe un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $f(U) \subset U'$ , puis un élément  $\lambda$  non nul de  $A$  tel que  $\lambda P \subset U$ . Il en résulte  $\lambda f(P) \subset f(\lambda P) \subset f(U) \subset U'$ .

**Remarques:** en particulier, l'image d'une partie bornée de  $E$  par une homothétie de centre  $O$  est bornée si l'anneau  $A$  est commutatif. De même,  $-P$  est une partie bornée de  $E$  s'il en est de même de  $P$ .

$\beta$ ) De nouvelles propriétés ne peuvent être obtenues sans hypothèse supplémentaire. Ainsi, dans le cas où  $A$  est un anneau non discret, on a les deux résultats suivants:

II. 1.4. Une partie finie de  $E$  est bornée.

Considérons, par exemple, le cas d'une partie formée de deux éléments  $x$  et  $x'$ . Pour tout élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $ax \subset U$  et un élément  $a'$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $a'x' \subset U$ . Si  $\lambda$  est un élément non nul de  $a \cap a'$ , on a  $\lambda \{x, x'\} \subset U$ .

II. 1.5. Une partie précompacte  $P$  de  $E$  est bornée.

En effet, si  $U$  est un élément de  $\mathcal{Q}$ , il existe un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $U' + U' \subset U$ ; il existe également un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}$  et un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tels que  $b'V \subset U'$ . Or  $P$  est recouvert par un nombre fini de  $x_i + V$ , où les  $x_i$  sont des points de  $E$  convenablement choisis; de plus il existe un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que l'on ait  $bx_i \subset U'$ , quel que soit  $x_i$ . Si  $\lambda$  est un élément non nul de  $b \cap b'$ , on a

$$\lambda P \subset \lambda [U(x_i + V)] \subset \lambda [U(\{x_i\}) + V] = \lambda [U(\{x_i\})] + \lambda V \subset U' + U' \subset U.$$

**Conséquence:** en particulier, une partie compacte de  $E$  est bornée.

II. 1.6. L'image d'une partie bornée  $P$  de  $E$  par une translation de  $E$  est bornée.

Étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  et un point  $x$  de  $E$ , il existe un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $U' + U' \subset U$ , puis un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $b'P \subset U'$ . Si  $\lambda$  est un élément non nul de  $b \cap b'$ , on a  $\lambda(x + P) = \lambda x + \lambda P \subset U' + U' \subset U$ .

Malgré cela, la définition adoptée ici ne peut conduire au résultat intuitif et important, exprimant que la réunion de deux parties bornées de  $E$  est bornée.

### II. 2. Deuxième définition

Il est naturel de penser remplacer cette définition par une autre qui lui est équivalente-



si  $A$  est un corps et  $E$  un  $A$ -module unitaire une partie  $P$  de  $E$  serait bornée si pour tout élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  il existe un élément  $\mu$  de  $A$  tel que  $P \subset \mu U$ .

Mais on peut alors démontrer seulement qu'une partie d'une partie bornée de  $E$  est bornée et que l'image d'une partie bornée de  $E$  par une application linéaire continue est bornée.

II. 2.1. Si  $\mathcal{V}$  est invariant dans toute homothétie de centre  $O$  et rapport non nul, l'adhérence d'une partie bornée  $P$  de  $E$  est bornée.

Il suffit, en effet, de reprendre la démonstration précédente en distinguant le cas  $P$  se réduit au seul vecteur nul, le résultat étant alors évident. Sinon, il existe un élément  $\mu$  non nul de  $A$  tel que  $P \subset \mu U'$ , puis un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $V \subset \mu U'$ ; d'où le résultat cherché.

Les deux autres résultats ne peuvent être obtenus en général.

### II.3. Parties absorbantes.

$\alpha$ ) Nous sommes ainsi conduits à supposer qu'une partie de  $E$  est bornée, si elle est absorbée par tout voisinage de l'origine. Et, d'après ce que l'on a vu plus haut, le fait qu'une partie de  $E$  réduite à un seul élément  $x$  est absorbée par un voisinage  $U$  de l'origine réside dans l'existence d'un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  vérifiant  $ax \subset U$ .

Nous dirons donc qu'une partie  $Q$  de  $E$  absorbe une partie  $P$  de  $E$  s'il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $aP \subset Q$  et qu'une partie  $Q$  de  $E$  est absorbante si elle absorbe toute partie de  $E$  réduite à un point.

$\beta$ ) Indiquons, en passant, quelques propriétés des parties absorbantes de  $E$ .

II. 3.1. Tout voisinage de l'origine est absorbante (en raison de (m)).

Du reste une partie absorbante de  $E$  contient toujours l'origine.

II. 3.2. La réunion et la somme d'une famille de parties absorbantes de  $E$  sont absorbantes.

II. 3.3. L'intersection d'une famille finie  $Q_1, \dots, Q_n$  de parties absorbantes de  $E$  est absorbante.

Si  $x$  est un point de  $E$ , il existe un élément  $a_i$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $a_i x \subset Q_i$ ; en désignant par  $a$  l'intersection des  $a_i$ ,  $ax$  est bien contenu dans l'intersection des  $Q_i$ .

### II.4. Parties bornées.

$\alpha$ ) En fin de compte, une partie de  $E$  sera dite bornée si elle est absorbée par tout voisinage de l'origine. Toute partie de  $E$  réduite à un point est donc bornée.

II. 4.1. La réunion de deux parties bornées  $P$  et  $P'$  de  $E$  est bornée.

En effet, étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{V}$ , il existe un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $bP \subset U$  et un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $b'P' \subset U$ . On en déduit  $a(P \cup P') \subset U$  pour  $a = b \cap b'$ .

Conséquence: en particulier, toute partie finie de  $E$  est bornée.

II. 4.2. La somme de deux parties bornées  $P$  et  $P'$  de  $E$  est bornée.

En effet, étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{V}$ , il existe un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $V + V \subset U$ , puis un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $bP \subset V$  et un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $b'P' \subset V$ . Posant  $a = b \cap b'$ , on obtient  $a(P + P') \subset aP + aP' \subset V + V \subset U$ .

II. 4.3. Si  $(E_i)_i$  est une famille de  $A$ -modules (à gauche) topologiques, une partie  $P = \prod P_i$  de  $E = \prod E_i$  est bornée si et seulement si  $P_i$  est bornée dans  $E_i$ , quel que soit l'indice  $i$ .

La condition est nécessaire; car la projection d'indice  $i$  est une application linéaire continue de  $E$  dans  $E_i$ .

Elle est, également, suffisante: soit  $U$  un voisinage de l'origine dans  $E$ , avec  $U = \prod U_i$  où  $U_i = E_i$  sauf pour un nombre fini d'indices pour lesquels  $U_i$  est un voisinage de l'origine dans  $E_i$ ; pour chaque  $i$  il existe donc un élément  $a_i$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $a_i P_i \subset U_i$ , avec  $a_i = A$  sauf, éventuellement, pour un nombre fini d'indices. Si on désigne par  $a$  l'intersection des  $a_i$ , on a  $aP \subset U_i$  quel que soit  $i$ , c'est-à-dire  $aP \subset U$ .



$\beta$ ) A ces trois résultats nouveaux s'ajoutent toutes les propriétés démontrées à propos de la première définition, et ce *sans hypothèse supplémentaire*.

Ainsi pour prouver qu'une partie précompacte  $P$  de  $E$  est bornée, il suffit de reprendre la même démonstration; mais, au lieu de choisir un élément non nul de  $b \cap b'$ , il suffit de poser  $a = b \cap b'$  et d'en déduire  $aP \subset U$ ; d'où le résultat cherché.

De même l'adhérence  $\overline{P}$  d'une partie bornée  $P$  de  $E$  est bornée. Car, étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$ , il existe un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $U' + U' \subset U$ , puis un élément  $b$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $bP \subset U'$  enfin un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}$  y un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tels que  $b'V \subset U'$ . Posant  $a = b \cap b'$ , on a bien  $aP \subset a(P+V) \subset aP + aV \subset U' + U' \subset U$ .

**Conséquence:** l'image d'une partie bornée de  $E$  par une translation de  $E$  est bornée.

$\gamma$ ) **Remarques:** si  $A$  est un anneau discret, toute partie de  $E$  est bornée.

Les différentes démonstrations peuvent être adaptées au cas où  $\mathcal{A}$  est seulement une base du filtre des voisinages de zéro dans  $A$ .

### III. Applications.

#### III.1. Modules d'applications linéaires continues.

Nous considérons ici un anneau commutatif topologique  $A$ , deux  $A$ -modules (à gauche) topologiques  $E$  et  $F$ , le filtre  $\mathcal{Q}$  (resp.  $\mathcal{Q}'$ ) des voisinages de l'origine dans  $E$  (resp.  $F$ ),  $\mathcal{S}$  une famille de parties bornées de  $E$ .

III. 1.1. L'ensemble  $\text{Hom}(E, F)$  des applications linéaires continues de  $E$  dans  $F$  est un  $A$ -module (à gauche).

En effet une application linéaire de  $E$  dans  $F$  est continue si elle est continue en un point, l'origine de  $E$  par exemple. La somme de deux éléments et l'opposé d'un élément de  $\text{Hom}(E, F)$  appartiennent encore à  $\text{Hom}(E, F)$ .

Il reste à montrer que  $\lambda u$  est continue si  $\lambda$  est un scalaire et  $u$  un élément de  $\text{Hom}(E, F)$ ; à un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}'$  correspond un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $u(U) \subset U'$ , puis un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $\lambda V \subset U$ , soit  $(\lambda u)(V) = u(\lambda V) \subset U'$ .

Pour un élément  $S$  de  $\mathcal{S}$  et un élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}'$ , désignons par  $W(S, U')$  l'ensemble des éléments  $u$  de  $\text{Hom}(E, F)$  qui donnent de  $S$  une image contenue dans  $U'$ , soit  $u(S) \subset U'$ . Les propriétés des parties bornées permettant d'énoncer:

III. 1.2. Si  $\mathcal{S}$  est saturé pour la réunion, l'ensemble des  $W(S, U')$ , où  $S$  parcourt  $\mathcal{S}$  et  $U' \in \mathcal{Q}'$ , est une base de filtre sur  $\text{Hom}(E, F)$ .

En effet tout  $W(S, U')$  contient l'application nulle. De plus on a, avec des notations évidentes.

$$W(S_1 \cup S_2, U'_1 \cap U'_2) \subset [W(S_1, U'_1)] \cap [W(S_2, U'_2)].$$

III. 1.3. Dans le cas général, les intersections finies des  $W(S, U')$  forment un système fondamental de voisinages de l'origine de  $\text{Hom}(E, F)$  pour une topologie compatible avec sa structure de  $A$ -module.

Le résultat précédent montre que l'on peut se ramener au cas où  $\mathcal{S}$  est saturé pour la réunion et prouver que les  $W(S, U')$  forment, eux mêmes, un système fondamental de voisinages de l'origine.

Pour tout élément  $U'$  de  $\mathcal{Q}'$  il existe un élément  $V'$  de  $\mathcal{Q}'$  tel que  $V' + V' \subset U'$ ; on a donc  $W(S, V') + W(S, V') \subset W(S, U')$ . On a aussi  $W(S, U') = W(S, -U')$ .

Pour un élément  $u$  de  $\text{Hom}(E, F)$  et un ensemble  $W(S, U')$ , il existe un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $u(U) \subset U'$ , puis un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $aS \subset U$ ; on en déduit  $au \subset W(S, U')$ ; car, si  $\lambda$  est un élément de  $a$ , nous avons  $\lambda u(S) = u(\lambda S) \subset u(U) \subset U'$ .

Pour un élément  $\lambda$  de  $A$  et un ensemble  $W(S, U')$ , il existe un élément  $V'$  de  $\mathcal{Q}'$  tel que  $\lambda V' \subset U'$ , et, par suite,  $\lambda W(S, V') \subset W(S, U')$ . Enfin pour un ensemble  $W(S, U')$  il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  et un élément  $V'$  de  $\mathcal{Q}'$  tels que  $aV' \subset U'$ , soit  $aW(S, V') \subset W(S, U')$ .



Remarquons qu'une légère modification de la démonstration permet de supposer que  $\mathcal{Q}'$  est seulement un système fondamental de voisinages de l'origine dans  $F$ .

La topologie ainsi définie sera appelée  $\mathcal{S}$ -topologie, comme dans la théorie des espaces vectoriels topologiques. Compte tenu des propriétés des parties bornées, on peut supposer que  $\mathcal{S}$  est soit la famille de toutes les parties finies de  $E$ , soit l'ensemble de toutes les parties compactes de  $E$ , soit l'ensemble de toutes les parties bornées de  $E$ ; la  $\mathcal{S}$ -topologie correspondante sera dite *topologie de la convergence soit simple, soit compacte, soit bornée*.

Remarquons que dans l'étude de  $\text{Hom}(E, A)$ , où  $A$  est considéré comme un  $A$ -module (à gauche) topologique, c'est-à-dire dans l'étude des formes linéaires continues sur  $E$ , l'hypothèse de commutativité sur  $A$  est inutile. Si  $E$  est un  $A$ -module à gauche, le dual topologique  $\text{Hom}(E, A)$  de  $E$  est un  $A$ -module à droite auquel l'étude précédente s'applique.

### III.2. Anneaux d'endomorphismes.

Revenons au cas où  $A$  est commutatif.  $\text{Hom}(E, E)$  est un  $A$ -module topologique s'il est muni de la topologie de la convergence bornée. Mais on sait qu'avec la loi de composition habituelle des applications c'est également un anneau. Dans cette voie on a :

III. 2.1. Si l'origine dans  $E$  admet un système fondamental de voisinages bornés,  $\text{Hom}(E, E)$  est, pour la topologie de la convergence bornée, un *anneau topologique*.

En effet, étant donné un élément  $u$  de  $\text{Hom}(S, E)$  et un ensemble  $W(S, U)$ , il existe un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $u(V) \subset U$ ; si  $u'$  appartient à la fois à  $V[u(S), U]$  et  $W(S, V)$ , on a simultanément  $u' \circ u(S) \subset U$  et  $u \circ u'(S) \subset U$ .

De même, étant donné un ensemble  $W(S, U)$ , il existe un voisinage borné  $V$  de l'origine dans  $E$  contenu dans  $U$ ; quels que soient les éléments  $u$  et  $u'$  de  $W(S \cup V, V)$ ,  $u' \circ u$  appartient à  $W(S, V)$ , donc a fortiori à  $W(S, U)$ .

Mais  $E$  n'est pas seulement un  $A$ -module; c'est aussi un  $\text{Hom}(E, E)$ -module si pour tout élément  $x$  de  $E$  et tout élément  $u$  de  $\text{Hom}(E, E)$  on pose  $u(x) = ux$ . Le résultat précédent peut être complété de la façon suivante :

III. 2.2. La topologie initiale sur  $E$  est compatible avec sa structure de  $\text{Hom}(E, E)$ -module.

Il suffit de vérifier les axiomes concernant la loi de composition externe. Cela est évident pour les deux premiers. Enfin un élément donné  $U$  de  $\mathcal{Q}$  contient un élément borné  $V$  de  $\mathcal{Q}$ ; on a alors  $W(V, V) \subset V$ ;  $(m'')$  est, lui aussi, vérifié.

### III.3. Modules bornologiques.

On se donne un anneau topologique  $A$  et un  $A$ -module topologique  $E$ ; on désigne par  $\mathcal{E}$  la topologie sur  $E$ . On a vu qu'une partie de  $E$  est bornée si elle est absorbée par tout voisinage de l'origine. Cette propriété n'admet pas en général de réciproque.

a) Nous dirons que le module  $E$  est *bornologique* si tout ensemble absorbant toute partie bornée de  $E$  est voisinage de l'origine (on sait déjà qu'il contient l'origine elle-même).

Cette définition est à rapprocher de celle des espaces vectoriels topologique bornologiques; mais elle est *plus restrictive*, car un espace vectoriel topologique est bornologique si tout ensemble convexe absorbant toute partie bornée de  $E$  est un voisinage de l'origine; mais il est nécessaire d'abandonner ici la notion de convexité.

Cependant les modules bornologiques, au sens qui vient d'être dit, jouissent de propriétés analogues à celles des espaces vectoriels bornologique. Ainsi on a

III. 3.1. Dans le cas où  $E$  est bornologique et  $F$  un  $A$ -module topologique, une application linéaire  $f$  de  $E$  dans  $F$  est continue si et seulement si elle transforme toute partie bornée de  $E$  en une partie bornée de  $F$  (on dit alors qu'elle est *localement bornée*).

En effet une application linéaire continue de  $E$  dans  $F$  donne d'une partie bornée dans  $E$  une image bornée dans  $F$ .



Supposons maintenant que l'image par  $f$  de toute partie bornée  $B$  de  $E$  soit bornée dans  $F$ . Un voisinage  $U'$  de l'origine dans  $F$  absorbe  $f(B)$ ; autrement dit, il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $f(aB) = a f(B) \subset U'$ ;  $f^{-1}(U')$  absorbe donc toute bornée de  $E$ ; c'est un voisinage de l'origine dans  $E$ .

$\beta$ ) Soient  $(E_i)_{i \in I}$  une famille de  $A$ -modules bornologiques,  $F$  un  $A$ -module et, pour chaque indice  $i$ , une application linéaire  $f_i$  de  $E_i$  dans  $F$ . On montre sans difficulté que, parmi les topologies sur  $F$  assurant la continuité des  $f_i$ , celle,  $\mathcal{C}'$ , qui est la plus fine munit  $F$  d'une structure de  $A$ -module topologique.

III. 3.2. Pour cette topologie  $F$  est bornologique.

En effet soit  $P'$  une partie de  $F$  absorbant tous les bornés (au sens de  $\mathcal{C}'$ ) de  $F$ . Pour tout indice  $i$ ,  $f_i^{-1}(P')$  absorbe tous les bornés de  $E_i$ ; par suite c'est un voisinage de l'origine dans  $E_i$ ;  $P'$  est donc, par définition de  $\mathcal{C}'$ , un voisinage de l'origine dans  $F$ .

**Conséquence:** tout module quotient d'un module bornologique est bornologique.

Toute somme directe topologique de  $A$ -modules bornologiques est un  $A$ -module bornologique.

### III.4. Relations entre ensembles équicontinus et ensembles bornés.

$\alpha$ ) Revenons à l'étude de  $\text{Hom}(E, F)$ , où  $E$  et  $F$  sont deux modules topologiques sur un même anneau commutatif topologique  $A$ ; reprenons donc les notations de III. 1.

III. 4.1. Une partie équicontinue  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  y est bornée, quelle que soit la  $\mathcal{S}$ -topologie.

Soit  $W(S, U')$  un voisinage de l'origine dans  $\text{Hom}(E, F)$ . L'image réciproque de  $U'$  par tout élément de  $P$  contient un même voisinage  $U$  de l'origine dans  $E$ ; puis il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $aS \subset U$ ; d'où  $aP \subset W(S, U')$ .

III. 4.2. La réciproque est, en général, fausse.

Soient  $A$  un anneau (non nécessairement commutatif) non réduit à  $\{0\}$  et  $\mathcal{A}$  l'ensemble de ses idéaux bilatères. On munit  $A$  d'une structure d'anneau topologique en considérant  $\mathcal{A}$  comme un système fondamental de voisinages de zéro. On munit aussi  $A^N$  d'une structure de  $A$ -module topologique en prenant pour système fondamental de voisinages de l'origine la famille des ensembles de la forme  $\prod_{p=1}^{\infty} a_p$ , où  $a_1 = \dots = a_n = a \in \mathcal{A}$  et  $a_p = A$  pour  $p > n$ , famille obtenue en faisant varier à la fois  $n$  et  $a$ .

Dans le dual topologique de  $A^N$  l'ensemble des formes coordonnées n'est pas équicontinu; car les images réciproques par ces formes d'un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  différent de  $A$  ont pour intersection  $a^N$  qui n'est pas un voisinage de l'origine dans  $A^N$ .

Mais on observe que l'anneau  $A$  est discret et que, par conséquent, toute partie du dual topologique de  $A^N$  y est bornée pour toute  $\mathcal{S}$ -topologie.

$\beta$ ) Toutefois on a:

III 4.3. Si  $E$  est un module bornologique, une partie  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  bornée pour la topologie de la convergence bornée est équicontinue.

Soit  $W(S, U')$  un voisinage de l'origine dans  $\text{Hom}(E, F)$ ; il existe donc un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $aP \subset W(S, U')$ , soit  $P \subset W(aS, U')$ ; l'intersection des images réciproques de  $U'$  par les éléments de  $P$  absorbe  $S$  qui est, rappelons-le, une partie bornée quelconque de  $E$ ; c'est donc un voisinage de l'origine dans  $E$ .

Ceci prouve que le module  $A^N$  considéré dans le contre-exemple précédent n'est pas bornologique, ce que l'on peut vérifier directement.

On a aussi un résultat dans une voie légèrement différente.

III. 4.4. Si l'anneau  $A$  est non discret et si l'origine dans  $E$  possède un système fondamental  $\mathcal{S}'$  de voisinages bornés invariant dans toute homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul, une partie  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  bornée pour une  $\mathcal{S}$ -topologie, où  $\mathcal{S}$  est "comparable" à  $\mathcal{S}'$ , est équicontinue.



Reprenons la démonstration précédente; l'intersection des images réciproques de  $U'$  par les éléments de  $P$  contient  $aS$ , où l'on peut supposer que  $S$  appartient d'abord à  $\mathcal{S}'$ ; l'anneau  $A$  étant non discret,  $aS$  est un voisinage de l'origine dans  $E$ , ce qui démontre la propriété.

Si on a  $\mathcal{S}' \subset \mathcal{S}$ , la  $\mathcal{S}$ -topologie est plus fine que la  $\mathcal{S}'$ -topologie et tout borné pour la première est borné pour la seconde. Si, au contraire, on a  $\mathcal{S} \subset \mathcal{S}'$  un élément de  $\mathcal{S}$  appartient a fortiori à  $\mathcal{S}'$ ; d'où le résultat cherché.

On vérifiera que, dans le contre-exemple précédent, l'origine dans  $A^N$  possède bien un système fondamental de voisinages bornés, mais que celui-ci n'est pas en général invariant dans une homothétie de centre  $O$  et de rapport  $\lambda$  non nul (on n'a pas nécessairement  $\lambda A = A$ ) et que l'anneau  $A$  est discret.

#### IV. Parties équilibrées.

##### IV.1. Définition.

On se donne un anneau  $A$  et un  $A$ -module (à gauche)  $E$ . La notion suivante a un caractère purement algébrique.

Fixons une partie  $e$  de  $A$ ; elle a pour but de remplacer, par exemple, le disque unité pour  $A = \mathbb{C}$ . Une partie  $P$  de  $E$  est équilibrée si l'on a  $eP \subset P$ .

Comme conséquences immédiates de cette définition citons:

IV. 1.1. L'intersection et la réunion d'une famille  $(P_i)_{i \in I}$  de parties équilibrées de  $E$  sont équilibrées.

En effet on a  $e(\cap P_i) \subset \cap (eP_i) \subset \cap P_i$ ; et de même pour la réunion.

IV. 1.2. La somme d'une famille finie de parties équilibrées de  $E$  est équilibrée.

Démonstration analogue.

IV. 1.3. Si  $f$  est une application linéaire de  $E$  dans un  $A$ -module  $F$ , l'image par  $f$  d'une partie équilibrée  $P$  de  $E$  est équilibrée dans  $F$ .

En effet  $ef(P) = f(eP)$  est contenu dans  $f(P)$ .

IV. 1.4. L'image réciproque, par une application linéaire, d'un ensemble équilibré est équilibrée.

**Conséquences:** si  $(E_i)_{i \in I}$  est une famille de  $A$ -modules, une partie  $\cap P_i$  de  $\cap E_i$  est équilibrée si et seulement si  $P_i$  est équilibrée, quel que soit l'indice  $i$ . De même, l'homothétie  $\lambda P$  d'une partie équilibrée  $P$  de  $E$  est équilibrée si  $\lambda$  appartient au centre de l'anneau  $A$ , ou, plus généralement, si  $\lambda$  permute avec tout élément de  $E$ .

##### IV.2. Système fondamental de voisinages de l'origine.

Supposons, à nouveau, que  $E$  soit un  $A$ -module topologique ( $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{V}$  ayant, toujours, les mêmes significations).

Pour obtenir des résultats analogues à ceux de la théorie classique des espaces vectoriels topologiques, nous faisons les *trois hypothèses suivantes*:

(h):  $\mathcal{V}$  est invariant dans toute homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul;

(h')  $e$  appartient à une base  $\mathcal{A}'$  du filtre et telle que l'on ait  $ea \subset a$  pour tout élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$ ;

(h'')  $A$  est non discret.

De (h') on déduit que  $e$  est un voisinage de l'origine stable pour la multiplication; de plus on retrouve bien les propriétés du disque unité dans le plan complexe.

IV. 2.1. L'origine dans  $E$  admet un système fondamental de voisinages équilibrés.

En effet, étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{V}$ , il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$  et un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $aV \subset U$ ;  $a \neq \{0\}$  montre que  $aV$  est un voisinage de l'origine; de plus il est équilibré, car  $e(aV) \subset aV$ .

IV. 2.2. S'il contient l'origine, l'intérieur  $\hat{P}$  d'une partie équilibrée  $P$  de  $E$  est équilibrée.



En effet, si  $x$  est un point de  $\mathring{P}$ , il existe un élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $x + U \subset P$ . Pour un élément  $\lambda$  non nul de  $e$ ,  $\lambda x + \lambda U$  est un voisinage de  $\lambda x$  contenu dans  $\lambda P$ , donc dans  $P$ ;  $\lambda x$  appartient à  $\mathring{P}$ ; ceci est encore vrai pour  $\lambda = 0$ .

Cette démonstration ne fait intervenir que la seule hypothèse (h).

**Conséquence:** l'origine dans  $E$  admet un système fondamental de voisinages *équilibrés et ouverts*.

IV. 2.3. L'adhérence  $\overline{P}$  d'une partie équilibrée  $P$  de  $E$  est équilibrée.

$E$  est un groupe topologique;  $\overline{P}$  est donc l'intersection des  $P + U$ , où  $U$  parcourt un système fondamental de voisinages équilibrés de l'origine. On a donc  $e\overline{P} \subset e(P + U) \subset eP + eU \subset P + U$ , quel que soit  $U$ ; d'où le résultat cherché.

**Conséquence:** l'origine dans  $E$  admet un système fondamental de voisinages *équilibrés et fermés*.

En effet, étant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{V}$ , il existe un voisinage équilibré  $V$  de l'origine tel que  $V + V \subset U$ ; or  $\overline{V}$  est, lui-même contenu dans  $V + V$ .

#### IV.3. Cas de Hom ( $E, F$ ).

Reprenons les notations de III. 1.

IV. 3.1. Si l'origine dans  $F$  possède un système fondamental de voisinage *équilibrés*, il en est de même de l'origine dans Hom ( $E, F$ ) pour toute  $\mathcal{S}$ -topologie.

En effet, si  $U'$  est équilibré,  $W(S, U')$  l'est aussi.

IV. 3.2. Si  $\mathcal{V}'$  est invariant dans toute homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul, et si  $(h')$  et  $(h'')$  sont vérifiées, l'origine dans Hom ( $E, F$ ) admet, pour toute  $\mathcal{S}$ -topologie, un système fondamental de voisinages *équilibrés et fermés*.

Soit  $U'$  un voisinage équilibré et fermé de l'origine dans  $F$ ; pour prouver que  $W(S, U')$  est fermé pour toute  $\mathcal{S}$ -topologie, il suffit de montrer que  $W(S, U')$  est fermé pour la topologie de la convergence simple (qui est la moins fine des  $\mathcal{S}$ -topologies), donc de montrer que  $W(\{x\}, U')$  est fermé pour cette topologie, quel que soit le point  $x$  de  $S$  (et, du reste, de  $E$ ); le raisonnement est alors classique.

Il n'existe pas, en général, d'hypothèse simple (sur  $F$ ) conduisant à l'existence d'un système fondamental de voisinages *équilibrés et ouverts* de l'origine dans Hom ( $E, F$ ) pour toute  $\mathcal{S}$ -topologie.

#### IV.4. Cas d'un anneau.

La seule hypothèse  $(h')$  signifie précisément que l'origine dans  $A$  (considéré comme module topologique sur lui-même) admet un système fondamental de voisinages équilibrés, donc un système fondamental de voisinages équilibrés et fermés.

L'invariance de  $\mathcal{A}$  dans toute homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul entraîne l'existence d'un système fondamental de voisinages équilibrés et ouverts de zéro, mais aussi:

IV. 4.1. L'origine dans  $A$  admet un système fondamental  $\mathcal{A}'$  de voisinages *équilibrés et ouverts* vérifiant; il existe un élément  $\hat{e}$  de  $\mathcal{A}'$  tel que l'on ait  $\hat{e} \hat{a} \subset \hat{a}$  pour tout élément  $\hat{a}$  de  $\mathcal{A}$ .

$\mathcal{A}$  est formé, comme dans le cas des modules, des intérieurs de éléments de  $\mathcal{A}'$ ; or l'intérieur  $\hat{a}$  d'un élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$  est équilibrée et on a, a fortiori,  $\hat{e} \hat{a} \subset \hat{a}$ .

Parallèlement l'hypothèse:

pour tout couple  $(a, b)$  d'éléments de  $\mathcal{A}$  il existe un élément  $e$  de tel que  $e a \subset b$  conduit à.



IV. 4.2. L'origine dans  $A$  admet un système fondamental  $\overline{\mathcal{A}}$  de voisinages équilibrés et fermés vérifiant: il existe un élément  $\bar{e}$  de  $\overline{\mathcal{A}}$  tel que l'on ait  $\bar{e} \bar{a} \subset \bar{a}$  pour tout élément  $\bar{a}$  de  $\overline{\mathcal{A}}$ .

On sait déjà que l'ensemble  $\overline{\mathcal{A}}$  des adhérences des éléments de  $\mathcal{A}'$  forme un système fondamental de voisinages équilibrés et fermés de zéro.

Il reste à vérifier  $\bar{e} \bar{a} \subset \bar{a}$  pour tout élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$ . Si  $b$  est un élément de  $\mathcal{A}'$ , il existe un élément  $b'$  de  $\mathcal{A}'$  tel que  $b' + b' + b' \subset b$ , puis un élément  $c$  de  $\mathcal{A}'$  vérifiant simultanément  $c a \subset b'$ ,  $c \subset b'$  et  $c c \subset b'$ ; on a donc  $\bar{e} \bar{a} \subset (e + c)(a + c) \subset a + ca + c + cc \subset a + b$ , soit  $\bar{e} \bar{a} \subset a + b$ , quel que soit  $a$ .

#### IV.5. Enveloppes équilibrées.

On suppose ici que l'anneau  $A$  est unitaire et que  $E$  est un  $A$ -module unitaire, enfin que l'unité de  $A$  appartient à  $e$ . Une partie équilibrée  $P$  de  $E$  vérifie maintenant  $eP = P$  (de même que dans l'énoncé de  $(h')$  on a  $ea = a$ ).

$\alpha$ ) L'enveloppe équilibrée d'une partie  $P$  de  $E$  est la plus petite partie équilibrée de  $E$  contenant  $P$ . Sans hypothèse supplémentaire, on ne peut en donner une expression simple: dans ce paragraphe  $e$  est donc supposé stable pour la multiplication.

IV. 5.1. S'il en est ainsi,  $eP$  est l'enveloppe équilibrée d'une partie  $P$  de  $E$ .

En effet  $P$  est bien contenu dans  $eP$  qui est équilibrée; de plus toute partie équilibrée de  $E$  contenant  $P$  contient aussi  $eP$ .

IV. 5.2. L'enveloppe équilibrée d'une partie absorbante  $P$  de  $E$  est absorbante.

Si  $x$  est un point de  $E$ , il est absorbé par  $P$ , donc a fortiori par  $eP$  qui contient  $P$ . L'hypothèse  $(h')$  entraîne, on l'a remarqué, la stabilité de  $e$  pour la multiplication.

IV. 5.3. Si  $e$  est contenu dans le centre de  $A$  et si  $(h')$  est vérifiée, l'enveloppe équilibrée d'une partie bornée  $P$  de  $E$  est bornée.

Etant donné un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$ , il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$  tel que  $aP \subset U$ , soit  $a(eP) = (ca)P = aP \subset U$ .

$\beta$ ) Citons aussi les divers résultats suivants:

IV. 5.4. Si  $(h)$  est vérifiée et si  $e$  ne se réduit pas à  $\{0\}$ , l'enveloppe équilibrée d'une partie ouverte  $P$  contenant l'origine est ouverte.

Etant donné un élément non nul  $\lambda$  de  $e$  et un élément  $x$  de  $P$ , il existe un élément  $U$  de  $\mathcal{Q}$  tel que  $x + U \subset P$ , soit  $\lambda x + \lambda U \subset \lambda P \subset eP$ .  $eP$  est donc voisinage de chacun de ses points de la forme  $\lambda x$  avec  $\lambda \neq 0$ , et aussi de l'origine par hypothèse.

IV. 5.5. Si  $e$  est précompact, l'enveloppe équilibrée d'une partie précompacte de  $E$  est précompacte. Si  $e$  est compact et si  $E$  est séparé, l'enveloppe équilibrée d'une partie compacte de  $E$  est compacte.

Ces résultats se déduisent de la continuité de l'application  $(\lambda, x) \rightarrow \lambda x$ .

### V. Applications.

#### V.1. Modules tonnelés.

Abandonnant, comme nous l'avons fait à propos des modules bornologiques, les conditions de convexité, nous dirons qu'un module topologique  $E$  est tonnelé si toute partie équilibrée, absorbante et fermée de  $E$  est un voisinage de l'origine dans  $E$ .

V. 1.1. Si  $(h)$ ,  $(h')$  et  $(h'')$  sont vérifiées,  $E$  est tonnelé si et seulement si toute partie absorbante et fermée de  $E$  est un voisinage de l'origine.

Montrons que la condition est nécessaire; soit  $P$  une partie absorbante et fermée de  $E$ ; à tout point  $x$  de  $E$  correspond un élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$  tel que  $ax \subset P$ . La réunion  $P'$  des



ensembles  $ax$  est absorbante, contenue dans  $P$  et équilibrée à cause de  $(h')$ . L'adhérence de  $P'$  est a fortiori absorbante; elle est aussi équilibrée (cf. IV. 2.3.).

Indiquons, en passant, un résultat dans une direction analogue.

V. 1.2. Si  $(h')$  est vérifiée,  $E$  est bornologique si et seulement si toute partie équilibrée absorbant toute partie bornée de  $E$  est un voisinage de l'origine.

Soit  $P$  une partie absorbant toute partie bornée de  $E$ ; à chaque partie bornée  $B$  de  $E$  correspond un élément  $a$  de  $\mathcal{A}'$  tel que  $aB \subset P$ ; la réunion des ensembles  $aB$  est équilibrée, contenue dans  $P$  et absorbe toutes les parties bornées de  $E$ .

V. 1.3. Soient  $(E_i)_{i \in I}$  une famille de  $A$ -modules tonnelés et, pour chaque indice  $i$ , une application linéaire de  $E_i$  dans un même  $A$ -module  $F$ . La topologie sur  $F$  la plus fine parmi celles qui assurent la continuité des  $f_i$  munit  $F$  d'une structure de module tonnelé.

On sait déjà que cette topologie  $\mathfrak{S}$  est compatible avec la structure de  $A$ -module de  $F$ . Soit  $P$  une partie équilibrée, absorbante et fermée (pour  $\mathfrak{S}$ ) de  $F$ ; pour tout indice  $i$ ,  $f_i^{-1}(P)$  est équilibrée, absorbante et fermée; par suite, c'est un voisinage de l'origine dans  $E_i$ ,  $P$  est donc par définition de  $\mathfrak{S}$ , un voisinage de l'origine dans  $F$ .

**Conséquences:** tout module quotient d'un module tonnelé est tonnelé.

Toute somme directe topologique de  $A$ -modules tonnelés est un  $A$ -module tonnelé.

V. 1.4. Si  $E$  est un  $A$ -module tonnelé et  $F$  un  $A$ -module topologique où le filtre des voisinages de l'origine est invariant dans toute homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul, et si  $(h')$  et  $(h'')$  sont vérifiés, une partie  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  bornée pour la topologie de la convergence simple est équicontinue.

On peut se restreindre, dans l'étude des ensembles  $W(S, U')$ , au cas où  $U'$  est équilibré et fermé; s'il en est ainsi, les images réciproques de  $U'$  par les éléments de  $P$  sont équilibrés et fermés; il en est de même de leur intersection; celle-ci est, de plus, absorbante par définition de la topologie de la convergence simple; c'est donc un voisinage de l'origine dans  $E$ .

On en déduit l'énoncé suivant du *théorème de Banach-Steinhaus*.

V. 1.5. Dans les mêmes conditions, si  $F$  est séparé et si  $\mathcal{F}$  est un filtre sur  $\text{Hom}(E, F)$  convergente vers un élément  $u$  de  $F^E$  pour la topologie de la convergence simple,  $u$  appartient à  $\text{Hom}(E, F)$ ; et  $\mathcal{F}$  converge uniformément vers  $u$  dans toute partie précompacte de  $E$  si  $\mathcal{F}$  est à base dénombrable ou si  $\mathcal{F}$  contient une partie  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  bornée pour la topologie de la convergence simple.

La démonstration de cette proposition est analogue à celle qui est classique dans la théorie des espaces vectoriels topologiques. En effet dans le second cas le résultat précédent montre que  $P$  est équicontinue; puis  $u$  appartient à  $\text{Hom}(E, F)$ , car l'adhérence de  $P$  dans  $F^E$  muni de la topologie de la convergence simple est contenue dans  $\text{Hom}(S, F)$  et est, à son tour, équicontinue; enfin l'identité des topologies de la convergence simple et de la convergence précompacte sur  $P$  se déduit d'un résultat général sur les espaces uniformes.

La propriété dans le cas où  $\mathcal{F}$  est le filtre élémentaire associé à une suite se ramène au second en remarquant qu'une suite de Cauchy de  $\text{Hom}(E, F)$  est précompacte, donc bornée pour la topologie de la convergence simple.

## V.2. Dualité.

Revenons à des notions de caractère algébrique. Soient  $E$  et  $F$  deux  $A$ -module (à gauche),  $e$  une partie donnée de  $A$ ,  $\varphi$  une forme bilinéaire sur  $E \times F$ ; ainsi  $E$  et  $F$  vont jouer des rôles symétriques.

$\alpha$ ) Le polaire  $P^\circ$  (resp.  $P'^\circ$ ) d'une partie  $P$  de  $E$  (resp.  $P'$  de  $F$ ) est l'ensemble des éléments  $u$  de  $F$  (resp.  $x$  de  $E$ ) tels que  $\varphi(P, u) \subset e$  (resp.  $\varphi(x, P') \subset e$ ); on convient que le polaire de la partie vide de  $E$  (resp.  $F$ ) est  $F$  (resp.  $E$ ).



On définit de même le *bipolaire*  $P^{\circ\circ}$  de  $P$ , ou le *bipolaire*  $P'^{\circ\circ}$  de  $P'$ ;  $P$  (resp.  $P'$ ) est, bien entendu, contenu dans  $P^{\circ\circ}$  (resp.  $P'^{\circ\circ}$ ).

V. 2.1. Si  $Q$  est contenu dans  $P$ ,  $P^{\circ}$  est contenu dans  $Q^{\circ}$ .

**Conséquences:** on a  $P = P^{\circ\circ}$  si et seulement si  $P$  est le polaire d'une partie de  $F$ .

V. 2.2. Pour une famille  $(P_i)_{i \in I}$  de parties de  $E$ , on a  $\bigcap P_i^{\circ} = (\bigcup P_i)^{\circ}$  et  $\bigcup P_i^{\circ} \subset (\bigcap P_i)^{\circ}$ .

En effet, si  $u$  est un élément de  $F$  tel que l'on ait  $\varphi(P_i, u) \subset e$  pour tout indice  $i$ , on a aussi  $\varphi(\bigcup P_i, u) \subset e$ ; et réciproquement. Raisonnement analogue pour la seconde relation qui ne conduit, en général, qu'à une inclusion.

V. 2.3. On a  $(-P)^{\circ} = -P^{\circ}$ .

Mais, si  $\lambda$  est un scalaire, il n'y a pas de relation directe entre  $(\lambda P)^{\circ}$  et  $P^{\circ}$ , puisque  $\lambda$  n'est pas nécessairement inversible. Cependant.

V. 2.4. On a  $\lambda (\lambda P)^{\circ} \subset P^{\circ}$ .

Se déduit de  $\varphi(\lambda P, u) = \varphi(P, \lambda u)$ .

**Conséquence:**  $\lambda P^{\circ\circ} \subset (\lambda P)^{\circ\circ}$ .

Car la relation précédente conduit à  $P^{\circ\circ} \subset [\lambda (\lambda P)^{\circ}]^{\circ}$ . Résultats analogues si on remplace  $\lambda$  par une partie donnée de  $A$ .

β) Des propriétés remarquables de  $e$ , en particulier en attribuant à  $e$  le même rôle que dans l'étude des parties équilibrées, permettent d'obtenir les résultats suivants:

V. 2.5. Si  $e$  est stable pour la multiplication,  $P^{\circ}$  est une partie équilibrée de  $F$ .

On a en effet  $\varphi(P, eP^{\circ}) = e\varphi(P, P^{\circ}) \subset ee \subset e$ .

**Conséquence:** si  $e$  est stable pour la multiplication,  $P^{\circ\circ}$  est une partie équilibrée de  $E$  contenant  $P$ ; mais ce n'est pas, en général, l'enveloppe équilibrée de  $P$ . De même "P équilibré" n'entraîne pas nécessairement  $P = P^{\circ\circ}$ .

V. 2.6. Si  $e$  est stable pour l'addition, on a  $(P \cup Q)^{\circ} \subset (P+Q)^{\circ}$  et  $P^{\circ} + P^{\circ} \subset P^{\circ}$ .

En effet de  $\varphi(P \cup Q, u) \subset e$ , on déduit.

$\varphi(P+Q, u) = \varphi(P, u) + \varphi(Q, u) \subset e + e \subset e$ ; puis  $\varphi(P, u) \subset e$  et

$\varphi(P, u') \subset e$  conduisent à  $\varphi(P, u+u') \subset \varphi(P, u) + \varphi(P, u') \subset e$ .

V. 2.7. Si  $e$  est stable pour l'addition et si  $E$  est un  $A$ -module topologique, les bipolaires des voisinages de l'origine dans  $E$  forment un système fondamental de voisinages de ce point pour une topologie sur  $E$  compatible avec sa structure de  $A$ -module.

Démonstration sans difficulté.

V. 2.8. Si  $e$  est un idéal à gauche de  $A$ ,  $P^{\circ}$  est un sous-module de  $F$ .

V. 2.9. Si  $e$  est un sous-anneau de  $A$ ,  $P^{\circ}$  est un sous-module de  $F$  considéré comme  $e$ -module.

γ) Un cas particulièrement intéressant est celui où  $F$  est le dual topologique  $E'$  de  $E$ . Ainsi on a:

V. 2.10. Si  $e$  est un voisinage fermé de zéro stable pour la multiplication le polaire, d'une partie  $P'$  de  $E'$  bornée pour la topologie de la convergence simple est équilibré, absorbant et fermé.

On sait déjà que  $P'^{\circ}$  est équilibré; de plus il est fermé, puisque c'est l'intersection des  $u^{-1}(e)$  lorsque  $u$  parcourt  $P'$ . Enfin, étant donné un point  $x$  de  $E$ , il existe un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que  $aP' \subset W(\{x\}, e)$ , soit  $a u(x) \subset e$  pour tout élément  $u$  de  $P'$ . c'est-à-dire  $u(ax) \subset e$  ou  $ax \subset P'^{\circ}$ .

Cependant la réciproque de ce résultat n'est pas en général exacte. Et on peut être ainsi conduit à étudier les modules tonnelés à partir d'une autre définition, plus large que la précédent:  $E$  est tonnelé si le polaire de toute partie de  $E'$  bornée pour la topologie de la convergence simple est un voisinage de l'origine.



8) Enfin la notion de polaire permet de définir à partir de la topologie initiale  $\mathcal{C}$  sur  $E$  des topologies intéressantes sur  $E$  ou sur  $E'$ .

V. 2.11. Si  $e$  est un voisinage de zéro stable à la fois pour l'addition et pour la multiplication et si l'anneau  $A$  est commutatif, les polaires des parties de  $E$  bornées pour  $\mathcal{C}$  forment un système fondamental de voisinages de l'origine dans  $E'$  pour une topologie sur  $E'$  compatible avec sa structure de  $A$ -module.

Démonstration sans intérêt; la stabilité pour l'addition sert à vérifier  $(g)$ , celle pour la multiplication  $(m'')$ ; enfin  $(m')$  est assurée par la commutativité de  $A$ .

V. 2.12. Si  $e$  est un voisinage de zéro stable à la fois pour l'addition et pour la multiplication et si l'anneau  $A$  est commutatif, les polaires des parties de  $E'$  bornées pour une  $\mathcal{S}$ -topologie forment un système fondamental de voisinages de l'origine dans  $E$  pour une topologie compatible avec sa structure de  $A$ -module.

## VI. Questions diverses.

### VI.1. Quelques conséquences de l'hypothèse (h).

On considère ici un  $A$ -module topologique  $E$  où l'on suppose (h) vérifiée. Une partie de la démonstration de IV. 5.4. montre que:

VI 1.1. L'image d'une partie ouverte de  $E$  contenant l'origine par une homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul est ouverte dans  $E$ .

VI. 1.2. On a  $\overline{\lambda P} = \lambda \overline{P}$  si  $P$  est une partie de  $E$  et  $\lambda$  un scalaire non nul.

$\lambda \overline{P}$  est l'intersection des ensembles de la forme  $\lambda(P + U)$  où  $U$  parcourt  $\mathcal{Q}$ ;  $\lambda \overline{P}$  contient donc  $\overline{\lambda P}$  qui est l'intersection des ensembles de la forme  $\lambda P + U'$  où  $U'$  parcourt  $\mathcal{Q}$ . L'inclusion contraire se déduit de  $(m')$ .

**Conséquence:** l'image d'une partie fermée de  $E$  par une homothétie de centre  $O$  et de rapport non nul  $\lambda$  est fermée dans  $E$ .

**Remarque:** ces deux propriétés subsistent pour  $\lambda = 0$  si  $E$  est séparé.

VI. 1.3. Si l'anneau  $A$  est unitaire et  $E$  un  $A$  module unitaire, le sous-module  $M$  de  $E$  engendré par un voisinage ouvert  $V$  de l'origine est à la fois ouvert et fermé.

VI. 1.4. Et le fait que la somme de deux ouverts de  $E$  contenant l'origine est ouverte montrent que  $M$  est ouvert.

Soit, maintenant,  $x$  un point adhérent à  $M$ . Rappelons que,  $E$  étant un groupe topologique, l'origine dans  $E$  admet un système fondamental de voisinages symétriques; on entend par là qu'un tel voisinage  $U$  vérifie  $U = -U$ . Supposons  $U$  contenu dans  $V$ ; il existe donc un point  $y$  de  $M$  qui appartient à  $x + U$ ; par suite  $x$  appartient à  $y + U$  qui est contenu dans  $M$ ; celui-ci est donc fermé.

### VI.2. Modules libres de type fini.

Soient  $A$  un anneau topologique,  $E$  un  $A$ -module libre de type fini,  $S = \{s_1, \dots, s_n\}$  une base de  $E$ .  $A^n$  est un  $A$ -module topologique pour la topologie produit; pour celle-ci un système fondamental de voisinages de l'origine est constitué par les ensembles de la forme  $a^n$  où  $a$  parcourt le filtre  $\mathcal{A}$  des voisinages de zéro. L'image de cette topologie par l'isomorphisme algébrique canonique de  $A^n$  sur  $E$  sera dite *topologie élémentaire sur  $E$  associée à la base  $S$* ; elle est bien compatible avec la structure de  $A$ -module de  $E$ .

VI. 2.1. Sur  $E$  les topologies élémentaires coïncident.

Il suffit de montrer que la topologie élémentaire associée à  $S$  est plus fine qu'une topologie sur  $E$  compatible avec sa structure de  $A$ -module; soit  $\mathcal{Q}$  le filtre des voisinages de l'origine pour cette dernière. Si  $U$  est un élément de  $\mathcal{Q}$ , il existe un élément  $V$  de  $\mathcal{Q}$  tel que la somme de  $n$  ensemble es égaux à  $V$  soit contenue dans  $U$ , puis un



élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que l'on ait  $a_i \subset V$  pour tout indice  $i$ ; un point de  $E$  dont chaque coordonnée appartient à  $a$ , c'est-à-dire dont chaque composante appartient à  $V$ , appartient à  $U$ ;  $U$  contient donc un voisinage de l'origine pour la topologie élémentaire associée à  $S$ .

On peut donc parler de la topologie élémentaire sur  $E$ .

VI. 2.2. Si  $F$  est un  $A$  module topologique, une application linéaire de  $E$  dans  $F$  est continue pour la topologie élémentaire sur  $E$ .

Si  $U'$  est voisinage de l'origine dans  $F$ , il existe un voisinage  $V'$  de l'origine dans  $F$  tel que la somme de  $n$  ensembles égaux à  $V'$  soit contenue dans  $U'$ , puis un élément  $a$  de  $\mathcal{A}$  tel que l'on ait  $a u (S_i) \subset U'$  pour tout indice  $i$ ; l'image par  $u$  de tout point de  $E$  dont les coordonnées appartiennent à  $a$  appartient à  $U'$ ;  $u$  est donc continue pour la topologie élémentaire sur  $E$  et pour toute topologie sur  $F$  compatible avec sa structure de  $A$ -module; ceci est vrai, en particulier, si  $F$  est un  $A$ -module libre de type fini muni de sa topologie élémentaire.

### VI.3. Une autre forme du théorème de Banach-Steinhaus.

VI. 3.1. Si, pour une topologie compatible avec sa structure de  $A$ -module (donc, en particulier, pour une  $\mathcal{S}$ -topologie), l'origine dans  $\text{Hom}(E, F)$  possède un voisinage équicontinu  $W$ , une partie précompacte  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$  est équicontinue.

En effet,  $P$  est recouvert par un nombre fini d'ensembles de la forme  $u_i + W$  avec  $u_i \in P$ . Or chaque  $u_i + W$  est équicontinu et il en est de même de leur réunion;  $P$ , elle-même, est donc équicontinue.

VI. 3.2. Soit  $\mathcal{F}$  un filtre sur  $\text{Hom}(E, F)$ , où  $F$  est séparé; supposons que, pour la topologie de la convergence simple, l'origine de  $\text{Hom}(E, F)$  possède un voisinage équicontinu,  $\mathcal{F}$  converge vers un élément  $u$  de  $F^E$  et contienne une partie précompacte  $P$  de  $\text{Hom}(E, F)$ ;  $\mathcal{F}$  converge alors uniformément vers  $u$  dans toute partie précompacte de  $E$ .

On vient, en effet, de montrer que  $P$  est équicontinue.

### VI.4. Propriétés de compacité.

a) Soit  $E$  un  $A$ -module topologique.

IV. 4.1. Tout filtre sur  $E$  dont une base est formée de parties bornées de  $E$  admet un point adhérent si et seulement si toute partie bornée et fermée de  $E$  est compacte.

En effet, si  $P$  est une partie bornée et fermée, mais non compacte de  $E$ , il existe un filtre sur  $P$  (dont une base est, par conséquent, formée d'ensembles bornés) n'admettant pas de point adhérent.

Soit  $\mathcal{F}$  un filtre sur  $E$  possédant une base  $B$  formée de parties bornées de  $E$ ; les adhérences des éléments de  $B$  sont compactes et constituent une base de filtre sur  $E$ ; or leur intersection n'est pas vide, puisque leurs traces sur l'une d'elles forment une base de filtre sur un compact;  $\mathcal{F}$  admet donc un point adhérent.

Remarque: on a utilisé le fait que dans un espace topologique un filtre dont une base est formée d'ensembles compacts admet un point adhérent.

β) Ces propriétés sont susceptibles de la généralisation suivante:

Une partie  $P$  de  $E$  sera dite  $\pi$  compacte si tout filtre sur  $P$  ayant une base formée de parties de  $P$  possédant une propriété  $\pi$  admet un point adhérent; nous venons de rencontrer deux telles propriétés.

Nous imposerons de plus que la translatée, la symétrique et l'adhérence d'une partie de  $P$  possédant la propriété  $\pi$ , l'intersection de deux telles parties possèdent encore la propriété  $\pi$  (ce qui est vérifié par les deux cas particuliers précédents). On en déduit:



IV. 4.2. Si l'origine dans  $E$  admet un système fondamental  $\mathcal{V}$  de voisinages possédant la propriété  $\pi$ , une partie  $P$  de  $E$   $\pi$ -compacte et possédant la propriété  $\pi$  est complète.

Observons d'abord que l'on peut supposer les éléments de  $\mathcal{V}$  symétriques et fermés. Donnons-nous un filtre de Cauchy  $(F_i)_{i \in I}$  sur  $P$  et un point  $x_i$  dans chaque ensemble  $F_i$ . Si  $U$  est un élément de  $\mathcal{V}$ , la trace  $P(i, U)$  de  $x_i + U$  sur  $P$  est donc fermée et possède la propriété  $\pi$ . A chaque élément  $U$  de  $\mathcal{V}$  associons un élément  $V$  de  $\mathcal{V}$  tel que  $V + V \subset U$ ; considérons les ensembles  $P(i, U)$ , où  $U$  parcourt  $\mathcal{V}$  et où  $i$  prend toutes les valeurs telles que  $E_i - F_i$  soit contenu dans l'ensemble  $V$  correspondant à  $U$ . On vérifie, sans grande difficulté, que ces ensembles forment une base de filtre sur  $P$ ; ils ont donc un point commun  $x$  vers lequel le filtre initial converge; en effet  $x$  appartient à ces ensembles  $P(i, U)$  particuliers; on en déduit que  $F_i$  est contenu dans la trace de  $x + U$  sur  $P$  pour tout indice  $i$  associé à  $U$  comme il a été dit plus haut.

**Remarque:** cette démonstration n'a fait intervenir que la structure de groupe topologique de  $E$ .

D'une façon générale, en soumettant la propriété  $\pi$  à des conditions convenables, les ensembles  $\pi$ -compacts jouissent de propriétés analogues à celles des ensembles compacts.

## BIBLIOGRAPHIE

- J. F. CANDELON: *Thèse de Doctorat de spécialité Mathématiques Pures* (option: Topologie et analyse fonctionnelle) (à paraître).
- L. GUYON: *Sur le choix de certaines "P-compacités"*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1966, t. 263, série A, p. 345-347.
- H. MASCART: *Sur quelques propriétés élémentaires des modules topologiques*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1964, t. 258, p. 1683-1685.
- H. MASCART: *Sur l'invariance par homothétie du filtre des voisinages de l'origine dans un module topologique*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1964, t. 258, p. 3.148-3.150.
- H. MASCART: *Sur la notion de partie équilibrée d'un module topologique*. Bull. Acad. Roy. Belgique, 1964, 5e série, t. L (10), p. 1.143-1.150.
- H. MASCART: *Sur l'utilisation de la polarité dans la théorie des modules topologiques*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1966, t. 262, p. 16-19.

Université de Toulouse  
Faculté des Sciences Mathématiques  
TOULOUSE (France)