

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

COMPLEJOS CRISTALINOS DE TRICLORUROS DE LANTANIDOS CON FOSFATO DE TRIETILO.

M. D. Reinoso López y S. González García.

RESUMEN

Tras largos períodos de cristalización a vacío de disoluciones saturadas de tricloruros de lantánidos en fosfato de trietilo, se aislaron productos sólidos, de aspecto cristalino, cuyo análisis responde a la composición de compuestos de fórmula $\text{LnCl}_3[\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3]_3$.

Los espectros IR revelan la coordinación del fosfato al ión Ln(III) por el átomo de oxígeno del grupo fosforilo, así como la formación de puentes Ln(II)-O-Ln(III) a través de algunos átomos de oxígeno de agrupaciones P-O-C (etilo), lo que hace posible índices de coordinación superiores a seis. Estos hechos se deducen de los desplazamientos observados en las frecuencias de vibración de los enlaces P-O en los compuestos respecto a los del fosfato libre. La coordinación provoca además fenómenos inductivos que se reflejan en ligeros movimientos de las vibraciones ν_{as} y ν_{s} de los grupos CH_3 y CH_2 de las cadenas carbonadas.

tánida en las frecuencias de las absorciones Ln-O.

La naturaleza cristalina de los complejos se confirma por el aspecto de las sustancias y por su estudio de Rayos X, dando diagramas muy ricos en reflexiones, todas ellas a espaciados muy similares. Deben ser compuestos de baja simetría que muestran un acentuado isomorfismo a lo largo de la serie lantánida.

SUMMARY

Behind long periods in vacuum, lanthanide trichloride saturated solutions in triethyl phosphate crystallize and the solid products with crystalline appearance were isolated and analysed, then yielding the general formula $\text{LnCl}_3[\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3]_3$. Their infrared spectra reveal the coordination of the Ln(III) ions by the phosphoryl oxygen atom of the phosphate molecule, as

well as the formation of Ln(III)-O-Ln(III) bridges with some oxygen atoms of P-O-C(ethyl) groups, which allows to increase the coordination number above six. These insights were reached by the observed shiftings in the vibration frequencies of P-O bonds of these complexes to respect of the free organic phosphate. Small shifts of ν_{as} and ν_s vibration of CH₃ and CH₂ groups reflect inductive effects on the ligand due to its coordination. In no case a clear influence of the lanthanide contraction is observed in the frequencies of the Ln-O bands.

The crystalline structure of the mentioned complexes is proved by the X-ray diffraction diagrams, which are very rich in reflections and possess similar spacing each other. Then, they must be low symmetry compounds with a pronounced isomorphism through the lanthanide series.

INTRODUCCION

En la bibliografía aparecen numerosos trabajos relativos a los compuestos formados por el fosfato de tributilo y otras sustancias conteniendo grupos fosforilo con haluros y oxisales de lantánidos (1,2,3,4,5,). La especial atención prestada a este tema se debe, en gran parte, al uso del TBP como agente de extracción de uranio y otros elementos desde sus disoluciones. Los resultados postulan, en la generalidad de los casos, la formación de productos líquidos (3) o sólidos ceroso-amorfos (4) de una estequiometría que responde a la fórmula LnCl₃.3TBP. Sólo se había demostrado la naturaleza cristalina para un compuesto de lutecio de fórmula Ln(NO₃)₃.3TBP. La coordinación del fosfato se hace en todos los casos por el átomo de oxígeno del grupo fosforilo.

Estos antecedentes nos llevaron en un trabajo anterior (6), a acometer el aislamiento y estudio de complejos sólidos de LnCl₃ con TBP. Tras largos períodos de cristalización se aislaron, en contra de lo señalado en la bibliografía, productos sólidos que forman una serie isomorfa a lo largo de toda la serie lantánida. El fosfato se une a un ión Ln³⁺ por el oxígeno del grupo P=O, estableciendo además puentes más débiles por otros átomos de oxígeno de agrupaciones P-O-éster a iones Ln³⁺ diferentes, según revelan los datos obtenidos de los espectros IR.

En la bibliografía existe una información muy escasa sobre el comportamiento del fosfato de trietilo frente a sales de cationes metálicos en procesos de tipo resinado. Fleming y col. (7) determinan la estructura cristalina del complejo formado por TEP con nitrato de uranilo. González García y col. (8) preparan solvatos interlaminares de diferentes minerales de la arcilla con dicha sustancia y Terchman y Higetag (9) prepara aductos de haluros de Fe(III) y Sn(IV) con TEP, de composición 1:2 y 1:3. Ante el escaso conocimiento sobre la capacidad del TEP para formar aductos con sales de la serie lantánida creímos interesante extender el estudio realizado con el TBP a este otro compuesto líquido, que por tener también alto momento dipolar (3,05 D en Cl₄C)

(10) y pares de electrones no compartidos sobre el oxígeno, debe unirse a sales lantánidas formando complejos estables.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos. Oxidos de lantánidos e ytrio del 99 % de pureza se transformaron en cloruros anhidros, que se disolvieron, hasta obtener disoluciones saturadas en TEP (Fluka) del 99 % de pureza. Las disoluciones, más fáciles de obtener que en el TEP, se concentraron a vacío durante largos períodos de tiempo, en desecadores, con CaCl_2 anhidro, y los sólidos separados se lavaron del exceso de fosfato con eter anhidro y posterior paso de aire seco.

Métodos analíticos. Los sólidos aislados se analizaron en su contenido en fósforo, cloruro y catión metálico por los métodos descritos en (6).

Aparatos. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro Beckman IR-20 y el estudio de rayos X se hizo en un difractómetro Philips PW 1010 con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu. Las microfotografías electrónicas se obtuvieron en un aparato Barmidosem.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los sólidos, de aspecto cristalino, arrojan los datos de análisis de la Tabla I, en la que se incluyen además los valores teóricos correspondientes a compuestos de fórmula $\text{LnCl}_3[(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))_3]_3$. Su comparación, y el examen de la relación P/Ln, apoyan una estequiometría 1:3 con una ligera impurificación con fosfato líquido en los compuestos de La(III) y Yb(III) e Y(III). El número de coordinación seis permanece además constante, al menos aparentemente, a lo largo de toda la serie, sin que se observen valores de 8,9 y hasta 10, registrados en los lantánidos de cabeza frente a otras sustancias. La posibilidad de números de coordinación mayores que seis no queda, sin embargo, excluida, dado que el grupo fosfato puede actuar como ligando bidentado extremo que no permiten, esclarecer los resultados del análisis químico.

Con objeto de obtener alguna luz sobre este extremo y esclarecer la unión Ln(III)-TEP, se registraron los espectros IR de los sólidos en comprimidos de KBr, y para comparación el del TEP líquido. Todos dan espectros con absorciones nítidas y muy bien definidas, habiéndose seleccionado en la Tabla II las más significativas, con indicación de su origen.

En líneas generales hay que señalar un marcado paralelismo con los resultados encontrados en el estudio del TBP y de sus compuestos con $\text{LnCl}_3(6)$ así como una confirmación en cuanto a las conclusiones allí reseñadas. Cabe, no obstante, señalar algunas diferencias que nacen del distinto tamaño de las cadenas alquílicas y del diferente grado de hidratación inicial del fosfato.

Así en el TEP se aprecia en la región $3.400-3.600 \text{ cm}^{-1}$ una absorción moderada, resuelta a 3.540 y 3.480 cm^{-1} en contra de la ensanchada y menos

definida del TBP y debida en ambos casos a vibraciones de los grupos OH del agua, asociada por puentes al grupo fosforilo, hidratación que debe ser ligeramente superior a la que existía en el TBP.

La frecuencia $\nu_{as}(C-H)$ de los grupos CH_3 aparece desplazada desde 2.950 a 2.970 cm^{-1} (20 cm^{-1}) respecto al TBP en razón de una mayor polaridad de dichas uniones por la distinta longitud de la cadena alquímica.

Las absorciones $\nu_{as}(C-H)$ y $\nu_s(C-H)$ de grupos CH_2 a 2.920 y 2.850 cm^{-1} respectivamente, aparecen en la misma posición en ambos fosfatos, pero invertidas en cuanto a sus intensidades relativas (especialmente fuerte la $\nu_s(CH_2)$ del TBP) debido en gran medida al mayor número de grupos metileno. Un fenómeno de inversión similar se observa en los modos vibracionales $\nu_{as}(CH_3)$ y $\nu_s(CH_3)$ siendo la primera más fuerte en el TBP, en donde debe ser menor la polaridad de los enlaces.

Por el contrario, $\zeta(CH_2)$ llamada "vibración de tijera" así como la $\rho_w(CH_2)$, son más intensas en el TEP, hecho que parece estar en contra de lo que cabía esperar por el número de grupos CH_2 , si bien puede deberse al hecho, señalado por Richards y Thompson (11) de que tales absorciones se intensifican ligeramente por interacción entre las frecuencias de deformación de cadenas próximas, interacciones que puedan resultar reducidas por fenómenos de tipo estérico en las de TBP, de mayor longitud.

La vibración a 720 cm^{-1} atribuida a la vibración "rocking" de los enlaces C-H de los grupos CH_2 fuera del plano es más débil en el TEP, como corresponde a la existencia relativa de un número menor de estos grupos.

La zona digital (vibraciones $\nu(P=O)$ y $\nu(P-O-C)$ alquilo) es muy similar en ambos fosfatos, sobre todo la segunda de las absorciones. El grado de hidratación ligeramente mayor señalado para el TEP se manifiesta en la vibración $\nu(P=O)$ desplazada algo hacia frecuencias más bajas (de 1.260 en TBP a 1.245 cm^{-1} en TEP).

También es de señalar que la absorción de grupos P-O-C alquilo se desliza unos 10 cm^{-1} hacia mayores frecuencias respecto al TBP, lo que está de acuerdo con el acortamiento en la cadena hidrocarbonada (12,13).

Los espectros IR de los aductos cristalinos formados por $LnCl_3$ y YCl_3 con TEP revelan al igual que los de TBP, son todos sólidos anhidros. La coordinación del TEP se realiza siempre por el oxígeno del grupo fosforilo, lo que genera una separación de carga negativa y disminución del carácter múltiple del enlace, con el paralelo descenso de la frecuencia de hibridación de tensión $\nu(P=O)$ respecto al fosfato libre, Tabla III.

La desaparición completa de la absorción original del grupo P=O del fosfato libre revela una total coordinación al ión Ln(III). Los desplazamientos $\nu(P=O)$ hacia frecuencias más bajas oscilan entre 75 y 95 cm^{-1} , sin que se observe la regularidad en la variación que pudiera esperarse de la contracción lantánida. Este desplazamiento, es más bajo (55 cm^{-1}) en el compuesto de lantano, único dato que pudiera relacionarse con el mayor radio de este catión. Los desplazamientos reales deben ser mayores que los registrados, ya

Tabla I.-Contenido en lantánido, fósforo y cloruro, de los aductos de $C1_3Ln$ con TEP. Valores teóricos y experimentales correspondientes a los compuestos de fórmula $LnC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$.

Compuesto	Color	% Experimental			% Teórico			P/Ln
		Ln	P	Cl	Ln	P	Cl	
$LaC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	16,50	12,45	13,78	17,54	11,73	13,43	3,272
$CoC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	17,72	11,76	13,61	17,68	11,72	13,41	3,036
$PrC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Verde pálido	17,87	11,71	13,11	17,75	11,70	13,39	2,916
$NdC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Malva	18,02	12,06	12,21	18,09	11,65	13,34	2,757
$SmC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Amarillo pálido	18,02	11,66	13,08	18,72	11,56	13,24	3,078
$EuC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Amarillo pálido	19,37	11,58	13,49	18,88	11,54	13,21	2,985
$GdC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	19,80	12,26	13,11	19,40	11,47	13,12	2,937
$TbC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	20,00	11,46	12,89	19,41	11,44	13,10	2,889
$DyC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	19,99	11,30	13,28	18,87	11,39	13,05	3,045
$HoC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Amarillo pálido	20,00	11,36	13,28	20,16	11,36	13,00	3,089
$ErC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Rosa violeta	20,05	11,16	12,86	20,35	11,33	12,96	2,960
$TmC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Amarillo pálido	20,00	11,06	11,41	20,55	11,29	12,94	2,730
$YbC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	21,03	11,32	13,37	20,94	11,24	12,87	3,103
$LuC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	21,67	11,00	12,22	21,13	11,20	12,48	2,783
$YC1_3[PO(C_2H_5O)_3]_3$	Blanco	11,37	12,33	14,38	11,98	12,52	14,33	3,172

Tabla II.- Frecuencias correspondientes a las vibraciones más significativas del TEP y de sus complejos con cloruros lantánidos.

Com-puesto	D (C-H)				δ (C-H)				Grupos PO			Esqueletales			ν(CH) ₂	Ln-O	Cl-Ln	LnO	ClLn	ClLn	
	νs(CH ₃)	νs(CH ₂)	νs(CH ₃)	νs(CH ₂)	νs(CH ₃)	νs(CH ₂)	νs(CH ₃)	νs(CH ₂)	ν(P=O)	ν(P-O-C alquil)											
TEP	2970f	2920m	2890m	2850d	1460m	1425m	1375m	1350m	1245fa	1145m	1075h	1020fa	955f	800p	775pf	720h	---	---	---	---	---
La	2980f	2930m	2900m	2860d	1470m	1435m	1385m	1355m	1190fa	1100m	1070h	1050fa	955f	800	780h	750h	580h	550	520	480	---
Ce	2980f	2930m	2900m	2850d	1470	1435	1380	1350	1160fa	1100m	1070m	1050m	960	800	775h	750h	580	550	525	490	450
Pr	2980f	2920m	2900m	2850d	1470	1440	1380	1360	1150fa	1100	1070	1050	950	800	780h	740h	590	550	520	480	---
Nd	2980m	2920m	2900m	2860d	1460	1430	1380	1350	1150fa	1095	1070h	1045	945	800h	780pm	740h	---	550	---	480	450
Sm	2980f	2930m	2900m	2865d	1475	1435	1385	1360	1155fa	1100	1075p	1050	955	800	780	740h	580	560	530	480	460
Eu	2985f	2935m	2910m	---	1465	1430	1380	1350	1150	1100	1070	1045	950	800	785h	750h	585	570	535	490	---
Gd	2950f	2930m	2900m	2860d	1460	1430	1380	1345h	1160h	1095	1065h	1055	950	800h	780p	745d	585	550	520	475	440
Tb	2985f	2930m	2900m	2860d	1470	1430	1380	1355	1160	1100	1080	1050	950	800	790h	745h	580	565	530	480	---
Dy	2990f	2930m	2900m	2860d	1470	1430	1380	1355	1160	1100	1080	1050	950	800	785h	750h	590	565	530	480	460
Ho	2980f	2930m	2900m	2860d	1470	1430	1375	1350	1150	1100	1075	1050	950	800	785h	750h	580	560	530	475	---
Er	2985f	2935m	2900m	2870d	1470	1430	1380	1350	1160	1100	1075	1050	950	800	785h	750h	---	565	530	480	460
Tm	2985f	2935m	2900m	---	1470	1430	1380	1350	1160	1100	1075	1050	955	800	785h	755h	590	565	530	490	460
Yb	2980f	2930m	2900m	2865d	1475	1440	1390	1360	1170	1110	1080p	1050	955	800	785h	760h	585	560	530	485	---
Lu	2980f	2935m	2905m	2870d	1475	1435	1385	1355	1170	1110	1080	1050	955	800	---	755h	580	560	525	480	460
Y	2980	2930m	2900m	2860d	1470	1440	1380	1350	1170	1100	1075	1150	950	800	---	755h	590	555	520	480	---

NOTAS: Todos los aductos muestran una absorción muy débil a 1.280 cm^{-1} , ausente en el TEP, sin duda por resultar enmascarada por la muy fuerte a 1.245 cm^{-1} del grupo fosforilo. Cuando ésta se desplaza hacia frecuencias más bajas por la coordinación, aparece la de 1.280 cm^{-1} , que se debe a la vibración "twisting" de los enlaces C-H de grupos CH₂.

En algunos aductos aparece un ligero hombro a 1.175 cm^{-1} que debe ser de una ligera impurificación con fosfato libre.

En todos los aductos permite una ligera banda a $1.020-1.030$ de los grupos P-O-C alquilo no coordinados.

que la frecuencia ($\nu = 0$) del fosfato libre estaba ya rebajada en su valor por el agua ligada por puentes de hidrógeno. Desplazamientos algo mayores (entre 90 y 105 cm^{-1}) se daban en los compuestos con TBP, para el que se había observado un menor grado de hidratación inicial del fosfato.

Tabla III.- Frecuencias $\nu(\text{P}=\text{O})$ (cm^{-1}) y $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ (cm^{-1}) en TEP y sus complejos con cloruros de lantánidos trivalentes.

	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\Delta \nu(\text{P}=\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$	$\Delta \nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$		
TEP	1245	—	1145	1050	—	—
La	1190	55	1100	1050	45	30
Ce	1160	85	1100	1050	45	30
Pr	1150	95	1100	1050	45	30
Nd	1150	95	1095	1045	50	25
Sm	1155	90	1100	1050	45	30
Eu	1150	95	1100	1045	45	25
Gd	1150	95	1095	1055	50	35
Tb	1160	85	1100	1050	45	30
Dy	1160	85	1100	1050	45	30
Ho	1160	85	1100	1050	45	30
Er	1160	85	1100	1050	45	30
Tm	1160	85	1100	1050	45	30
Yb	1170	75	1100	1050	35	30
Lu	1170	75	1100	1050	35	30
Y	1170	75	1100	1050	45	30

La coordinación se pone también de manifiesto por las absorciones $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{alquilo}))$ que se mueven también respecto a las del fosfato libre. Así, la de 1.145 cm^{-1} se desplaza entre 35 y 45 cm^{-1} hacia menores frecuencias, mientras la de 1.020 lo hace en sentido opuesto, con valores entre 25 y 35 cm^{-1} . Estos movimientos son demasiado elevados como para ser atribuidos a efectos inductivos, pero su valor relativo frente al sufrido por la $\nu(\text{P}=\text{O})$ parece indicar que la coordinación del oxígeno unido a grupos ester se realiza con iones Ln(III) a mayor distancia que el oxígeno del fosforilo, hecho que puede determinar un carácter de puente entre dos iones Ln(III) y una naturaleza polímera de las sustancias. La persistencia en los espectros IR de la absorción a 1.020 cm^{-1} , disminuida en intensidad, revela que no todos los oxígenos esterificados deben intervenir en la coordinación.

El sentido opuesto de los desplazamientos de ambas absorciones de la agrupación $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ está de acuerdo con la asignación hecha por Maarsen (14) (la de 1.145 al modo $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ y la de 1.020 al modo $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{P})$).

Desplazamientos de las absorciones ν_{as} y ν_s de enlaces C-H de grupos CH_3 que importan entre 10 y 20 cm^{-1} , y de la ν_{as} y ν_s de grupos CH_2 , entre 10-15 cm^{-1} , hacia frecuencias más altas, se adscriben al efecto inductivo creado en dichos enlaces por el fenómeno de la coordinación, sin que se observe en ningún caso influencia del radio en los desplazamientos.

Las absorciones de deformación de grupos CH_3 y CH_2 sufren también ligeros movimientos por la coordinación si bien su cambio respecto al TEP se debe a modificaciones en el estado de agregación de las cadenas respecto al fosfato libre, que conducen a desplazamientos de unos 10 cm^{-1} , análogos a los registrados en los compuestos.

Como en el caso de TBP, los complejos con TEP muestran todas absorciones atribuibles a los enlaces de ión Ln(III) con el oxígeno del grupo fosforilo y oxígenos esterificados así como a las uniones Ln-Cl.

Estudios cristalográficos.

Dada la reiterada información bibliográfica sobre el carácter cereo de los complejos de fosfatos de alquilo creímos interesante realizar la investigación cristalográfica de los compuestos por microscopía electrónica y rayos X.

Nuestros productos son todos complejos cristalinos, si bien son sustancias de difícil cristalización. Su investigación en microscopio electrónico revela un hábito cristalino con una mayor perfección en los complejos del segundo subgrupo de lantánidos en los que se aprecian un buen desarrollo de caras y formas cristalinas a veces son de hábito fibroso. Desde el Tb al Lu, el grado de cristalinidad es bastante bueno, mostrando todos agregados aislados o superpuestos de cristales tabulares que en el holmio (fig. 1) se agrupan paralelamente o formando maclas de penetración (fig. 1,2,3).

Todo parece indicar un bajo grado de simetría para los cristales que pudieran ser del sistema monoclinico.

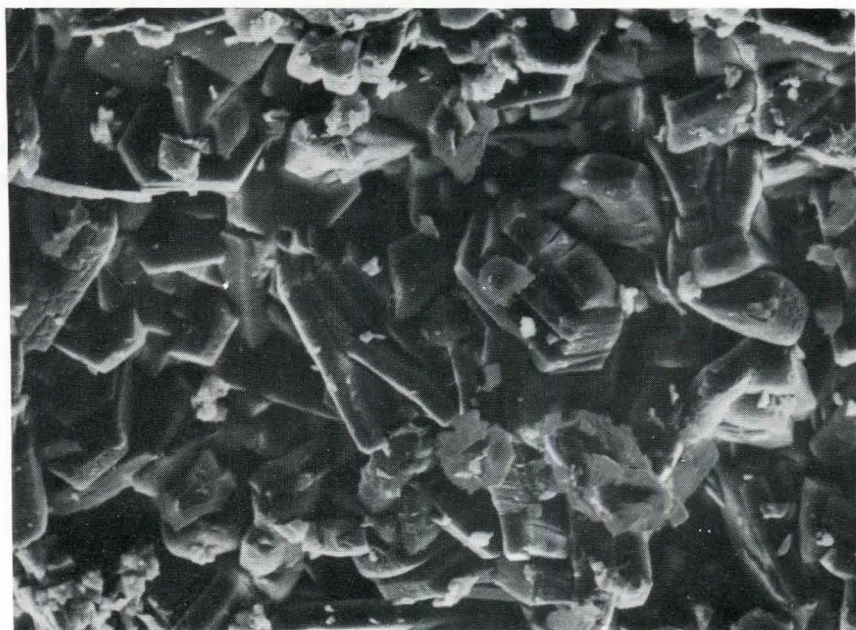
Estudio cristalográfico de rayos X.

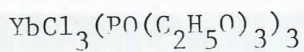
La prueba concluyente de su naturaleza cristalina la da el estudio por rayos X.

En la Tabla IV se han recogido los espaciados que arrojan las lecturas de los diagramas de los compuestos Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Tm(III), Lu(III) e Y(III).

Se observa una gran riqueza en órdenes de reflexión, sobre todo en los compuestos mejor cristalizados, lo que es indicativo de un bajo grado de simetría, que pudiera ser el monoclinico.

Cabe señalar la presencia de un espaciado a 11\AA en los lantánidos de cabeza, que se reduce ligeramente a lo largo de la serie, importando $10,4\text{\AA}$ en el complejo de ytrio, lo que parece revelar una reducción en la celdilla elemental por razón de la contracción lantánida. Sin embargo, no deja de ser muy significativo el acentuado isomorfismo de los cristales en toda la serie lantánida.

 $\text{HoCl}_3(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3)_3)_3$  $\text{ErCl}_3(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3)_3)_3$



Las diferencias en los espaciados basales, respecto a los de los complejos con TBP, está de acuerdo con las distintas dimensiones moleculares de los fosfatos calculados a partir de los ángulos y distancias de enlace (8).

BIBLIOGRAFIA

- (1) MOELLER, T. "The Chemistry of the Lanthanides", Ed. Reinhold Publishing Corporation (1963).
- (2) LAGOWSKY, J. J. "Química Inorgánica Moderna". Ed. Reverté, S.A. Barcelona (1975).
- (3) SCHWARZENBACH, G.; ANDEREGG, C.; SCHNEIDER, W. y SENN, H. *Helv. Chim. Acta.* 38, 1, 147 (1955).
- (4) FRIEDMAN, H. G.; CHOPPIN, G. R. y FEUERBACJER, D. G. *J. Chem. Educ.* 41, 354 (1964).
- (5) MINAYO GOMEZ, C. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca (1976).
- (6) REINOSO LOPEZ, M. D. Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1981).
- (7) FLEMING, J. E. y LYNTOM, H. *Chem. and Ind.* 1409 (1959).
- (8) SANCHEZ CAMAZANO, M.; GONZALEZ ZAPATERO, M. y GONZALEZ GARCIA, S. Complejos de absorción de la montmorillonita con fosfatos de alquilo (II): *An. de Edaf. y Agrob.* Tomo XXXI, núm. 1-2. pág., 25-42 (1972).
- (9) SVETICH, G. W. y GAUCHALAB, C. N. *Acta Cryst.* 19, 645 (1969).
- (10) VICENTINI, G. y ZINNER, L. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 215 (1973).
- (11) RICHARDS y THOMPSON. *Proc. Roy Soc.* A195, 1 (1948).
- (12) THOMAS. *Chem. and Ind.* 198 (1957).
- (13) THOMAS y CHITTENDEN. *Spectro Chim. Acta.* 20, 489 (1964).
- (14) MAARSEN. Thesis University of Amsterdam (1956).