

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

AISLAMIENTO Y ESTUDIO DE COMPLEJOS DE TRICLORUROS DE LANTANIDOS CON FOSFATO DE TRIBUTILO (TBP).

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

RESUMEN

A partir de disoluciones concentradas de tricloruros de Lantánidos y de ytrio de fosfato de tributilo (TBP), se han aislado productos cristalinos de composición en P, Cl y Ln correspondiente a la fórmula $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$.

Sus espectros IR muestran un desplazamiento de 90-105 cm^{-1} de la frecuencia (P—O) hacia valores más bajos, respecto a la del TBP libre, lo que revela la coordinación del fosfato a través de oxígeno del grupo fosforilo. Las absorciones a 1135 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} de los grupos P—O—C (alquilo) se desplazan también en la coordinación hacia frecuencias menores y más altas, respectivamente, lo que se adscribe a un carácter bidentado del grupo fosfato, que forma puentes entre iones Ln(III) a través del oxígeno de los grupos P—O—C. Las absorciones de los enlaces C—H de los grupos CH_3 y CH_2 se desplazan asimismo hacia frecuencias más altas a causa del efecto inductivo creado por la coordinación del TBP a los iones Ln(III). En ningún caso se observa influencia del radio catiónico en la magnitud de los desplazamientos indicados.

Se estudia la naturaleza cristalina de los complejos por microscopía electrónica y rayos X. Los diagramas de difracción son ricos en reflexiones de valores análogos en todos los complejos, lo que revela un isomorfismo acentuado de las sustancias.

SUMMARY

Crystalline products, with a composition in P, Cl and Ln defined by the formula $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TPB}$, were isolated from concentrated solutions of lanthanides and Yttrium trichlorides in tributyl phosphate (TBP).

The IR spectra of these compounds showed a shift towards lower values of frequency (P—O), of about 90-105 cm^{-1} , in comparison with free TBP, suggesting a coordination of phosphate by means of oxygen of phosphoryl groups. The absorptions at 1135 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} of P—O—C (alkyl) were also displaced, due to coordination, towards lower and higher frequencies, respectively. These facts can be ascribed to a bidentate character of the

phosphate group which establishes bridges between Ln(III) ions through the oxygen of P—O—C groups. Absorptions of the C—H bonds, corresponding to CH₃ and CH₂ groups, also shifted to higher frequencies as a result of the induced effect produced by coordination of Ln(III) ions. A possible influence of cationic radius on the magnitude of the shifts described was in no case observed.

The crystalline nature of the complexes obtained, was studied by electron microscopy and X-ray diffractometry. Diffraction patterns were rich in reflections, having similar values in all the complexes studied, what is indicative of an enhanced isomorphism in these compounds.

INTRODUCCION

Los fosfatos de trialquilo, PO₄R₃, tienen moléculas de elevado momento dipolar y pares de electrones no compartidos en los átomos de oxígeno, por lo que forman compuestos dador-aceptador o aductos con cationes metálicos y en general con ácidos en el sentido de la teoría de Lewis.

En base a este hecho se han utilizado eficazmente estos fosfatos, especialmente el de tributilo (TBP), en procesos de extracción de uranio y otros elementos desde sus disoluciones (1). Destacan en esta línea, las investigaciones de Graham y Col. (2) y las de Ferraro y Col. (3).

Korovin y Col. (4) estudian por espectroscopia IR los compuestos obtenidos, en disolución y estado sólido, al poner en contacto los cloruros anhidros de las tierras raras y el TBP.

Sinha (5) prepara, por extracción líquido-líquido, complejos líquidos, M(H sal₃(TBP)₂ con (M—Ln(III) o Y(III) y H sal-ión salicilato (C₆H₄(OH) COO) en los que el desplazamiento de la frecuencia ν (P—O) importa —23 cm.⁻¹ respecto al TBP libre, concluyendo que la coordinación se satisface con 2 moléculas de TBP y 3 iones salicilato, que, actuando como ligandos bidentados, dan al catión un número de coordinación 8.

Las discrepancias encontradas en la bibliografía sobre la naturaleza de los complejos y las dificultades de obtenerlos en forma de compuestos cristalinos nos llevaron a realizar esta investigación, procediendo al aislamiento tras largos períodos de cristalización a vacío desde disoluciones saturadas de tricloruros de lantánidos en tributil fosfato.

Los resultados encontrados podrían, de otra parte, arrojar luz al mecanismo del proceso de extracción de lantánidos en fase líquida.

MATERIAL Y METODOS

Se utilizaron óxidos de lantánidos e ytrio del 99% de pureza, (Fluka) que se pasaron a cloruros por repetidos tratamientos con ácido clorhídrico concentrado, en crisol de porcelana y baño arena, llevándolos finalmente a estado anhidro.

El TBP (Fluka) fue un producto del 99% de pureza.

Los aductos sólidos se obtuvieron desde disoluciones concentradas de los tricloruros en TBP, por evaporación en desecadores de vacío, en presencia de CaCl_2 anhidro. Fue preciso un tiempo de cristalización superior a dos meses, pero en líneas generales fue menor la resistencia a la cristalización en los lantánidos más pesados. Los cristales aislados se privaron del exceso de fosfato, con vacío elevado, posterior lavado en eter anhidro y paso de aire seco. Los sólidos, del mismo color que los respectivos cloruros, se conservaron en desecadores de vacío con CaCl_2 anhidro.

Determinación de fosfatos. El fósforo presente en los productos obtenidos se determinó siguiendo el método descrito en la bibliografía (6).

Determinación del cloruro. El producto cristalino se destruye por el método propuesto por St. Warumis (7), valorando el cloruro en la disolución resultante por el método de Volhard.

Determinación del catión metálico. Se hizo por determinación fotométrica de los compuestos violeta formados por reacción con Arsenazo I ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{As}_3\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$) que muestran su máxima absorción a 540-560 nm. Los detalles del método pueden verse en (8).

Los espectros IR del fosfato líquido y de los aductos sólidos se obtuvieron en un espectrofotómetro Beckman, modelo IR-20 entre 4000-300 cm^{-1} .

El de TBP se obtuvo en cubetas con ventanas de NaCl y los de los aductos en comprimidos de KBr.

Para el estudio de Rayos X se utilizó un difractómetro Philips PW 1010, con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu.

Las microfotografías electrónicas se obtuvieron en un aparato marca Barmidosem existente en el Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad de Madrid.

RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis.

Los aductos aislados por los métodos descritos, son de aspecto cristalino, y poco higroscópicos aunque se guardaron siempre las precauciones precisas para prevenir su hidratación. Se realizó un análisis en P, Ln y Cl en numerosas determinaciones paralelas, con una coincidencia excelente, siendo los porcentajes que se dan, valores medios de una validez absoluta.

En la Tabla I se comparan los resultados obtenidos con los valores teóricos correspondientes a aductos de composición $\text{LnCl}_3\cdot 3\text{TBP}$.

Tabla I.- Contenido en lantánido, fósforo y cloruro de los compuestos de fórmula $\text{LnCl}_3(\text{PO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3)_3$.

Compuesto	% Experimental			% Teórico			P/Ln
	Ln	P	Cl	Ln	P	Cl	
LaCl_3X^*	13,33	8,92	10,35	13,31	8,90	10,19	3,00
Ce	13,34	9,11	10,20	13,40	8,89	10,18	3,08
Pr	13,60	8,88	10,20	12,48	8,89	10,17	2,97
Nd	14,00	8,82	10,18	13,76	8,86	10,14	2,94
Sm	14,32	8,97	10,02	14,25	8,81	10,08	3,04
Eu	14,15	8,70	10,05	14,38	8,79	10,06	3,01
Gd	14,61	8,77	9,58	14,81	8,75	10,01	3,04
Tb	14,76	8,74	9,90	14,94	8,73	10,00	3,03
Dy	15,38	8,66	9,89	15,13	8,71	9,97	2,95
Ho	15,86	8,69	9,82	15,42	8,69	9,94	2,92
Er	15,86	8,66	9,97	15,61	8,67	9,92	2,95
Tm	15,90	8,67	10,02	15,64	8,65	9,91	2,97
Yb	16,66	8,61	9,77	16,06	8,62	9,87	2,89
Lu	15,93	8,52	9,95	16,20	8,60	9,87	3,02
Y	9,08	9,41	10,45	8,94	9,35	10,77	2,98

$\text{X}^* = (\text{OP}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3)_3$.

Se trata en todos los casos, de compuestos de fórmula $\text{LnCl}_3(\text{OP}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3)_3$ con una relación P/Ln que se ajusta muy bien a esta composición. Es de señalar que no se observa cambio en la composición a lo largo de la serie lantánida, siendo el número de coordinación aparente de 6, alcanzado por tres iones cloruro y tres moléculas de TBP, si bien no es descartable la posibilidad de una polimerización o un carácter bidentado del grupo fosfato. Estas circunstancias harían posibles números de coordinación más elevados, en especial en los iones Ln(III) del comienzo de la serie. El esclarecimiento de estos extremos no es posible a partir sólo de los datos de análisis.

Espectros de Infrarrojo.

Al objeto de ver las modificaciones que introduce la coordinación en las bandas de absorción se obtuvieron los espectros IR del TBP y los de sus aductos con tricloruros de lantánidos e ytrio. En la Tabla II se incluyen las bandas más significativas, con indicación de su origen. Se ha prestado interés, en contra de lo que generalmente aparece en la bibliografía, a zonas distintas a aquellas, en las que absorbe el grupo fosforilo, por estimar que otras absorciones distintas a las del grupo P-O tales como las de enlace P-O-éster o vibraciones de las cadenas alquílicas pueden resultar también afectadas por la coordinación.

El fosfato libre muestra una absorción ensanchada y poco resuelta en la región de $3.400\text{-}3.600\text{ cm.}^{-1}$ debida a grupos OH de agua, presentes en escasa

TABLA II.- Frecuencias correspondientes a las vibraciones más significativas del TBP y de sus complejos con iones lantánidos.

Complejo.	$\nu(\text{C-H})$				$\delta(\text{C-H})$				Grupos P=O		Esquelatales	$\nu(\text{CH}_2)$	Ln-O y Ln - Cl							
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{w}}(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{P-O-C-alkil})$										
TBP	2950f	2920d	2890d	2860f	1450f	1425d	1370f	1345d	1260f	1135m	1100m	1010f	890f	800m	750d	720m				
La	2980f	2930m	2900m	2865d	1465d	1435m	1385m	1355m	1170f	1105f	1080d	1050	950f	800m	760d	715d	590h - 555d - 525 - 470			
Ce	2980f	2930m	2900m	2860d	1465d	1435m	1385m	1355m	1170f	1110f	1080m	1050f	950f	800m	760h	710h	580h	555d	525d	480d
Pr	2960f	2940h	2910h	2860d	1465h	1440m	1380m	1355h	1155f	1110m	1090m	1050m	965m	810m	770h	710h	570h	535	500	450
Nd	2970f	2940h	2900h	2865m	1465h	1450m	1370h	1365d	1155f	1105h	1090f	1055f	965f	830d	770h	715m	570d	535d	510d	450d
Sm	2980f	2940h	2900h	2870m	1465h	1450m	1375d	1360d	1155f	1105h	1090f	1055f	965f	830d	785	715	570d	535d	505d	450d
Eu	2975f	2940d	2910h	2870m	1465h	1450m	1380h	1365d	1155	1100h	1090f	1055f	965f	830d	790d	715m	570d	535d	510d	450d
Gd	2980f	2930d	2900d	2865d	1470d	1435d	1385d	1355	1160f	1100f	1080m	1050f	955f	805m	760h	-	560d	525d	480	-
Tb	2970f	2935d	2900h	2870d	1460d	1450h	1380d	1360d	1160	1105h	1090m	1055f	965f	830d	790d	715d	570d	535d	510d	450d
Dy	2960f	2920d	2900h	2860m	1465h	1450f	1380d	1370d	1160f	1105f	1090f	1055f	970m	830d	790d	710d	570d	530d	510d	450d
Ho	2960f	2930d	2900d	2860d	1465h	1450m	1385d	1365d	1170m	1100m	1090h	1060m	965f	830d	790d	715d	570d	535d	510d	450d
Er	2960f	2930d	2910d	2870m	1470h	1450m	1380d	1370d	1170f	1100f	1090h	1060f	970f	830d	790d	715d	570h	530h	505d	450d
Tm	2970f	2930h	2910h	2880h	-	1450d	1380h	1370h	1165f	1100f	1085h	1050m	975h	875d	790d	710d	570h	540d	515d	450d
Yb	2960f	2920h	2910h	2880m	1470h	1455m	1385d	1370d	1170f	1105f	1085h	1050	980m	830d	790d	715d	570h	530d	510d	450d
Lu	2960f	2920h	2905h	2870d	1460h	1440d	1380d	1370d	1160m	1100d	-	1050m	970d	830d	790d	710d	570d	540d	510d	450d
Y	2970f	2940f	2910h	2880d	1470h	1450d	-	1380d	1170	1105f	1090h	1050m	980m	830d	-	710d	570h	540d	510d	460d

NOTA: Todos los aductos muestran una absorción muy débil a 1280 cm^{-1} , ausente en el TBP, sin duda por resultar enmascarada por la muy fuerte a 1260 cm^{-1} del grupo fosforilo. Cuando ésta se desplaza hacia frecuencias más bajas por la coordinación, aparece la de 1280 cm^{-1} , que se debe a la vibración "twisting" de los enlaces C-H de grupos CH_2 .

En algunos aductos aparece un ligero hombro a 1175 cm^{-1} que debe ser de una ligera impurificación con fosfato libre.

En todos los aductos persiste una ligera banda a $1015-1030$ de los grupos F-O-C alquilo no coordinados.

cantidad, y asociada por enlaces de hidrógeno, a juzgar por la absorción de deformación, δ (H_2O), débil, a 1.600 cm.^{-1} . Esta absorción no se registra en los complejos, que deben ser todos productos anhidros.

Muy definidas y de asignación segura (9) son las absorciones debidas a los enlaces C-H, de tensión y de deformación, tanto del TBP libre como de sus aductos. Todas ellas, tanto las de grupos CH_3 como CH_2 , se mueven por la coordinación hacia mayores frecuencias sin que se observe ninguna influencia del radio del catión en la magnitud de los desplazamientos. Las de tensión de grupos CH_3 entre 10 y 30 cm.^{-1} y entre 5 y 20 cm.^{-1} las de grupos CH_2 , desplazamiento que debe estar provocado por la modificación en la polaridad de los enlaces por el efecto inductivo creado por la coordinación al ión $Ln(III)$. Es sabido que la introducción de grupos electronegativos en regiones vecinales a dichos grupos produce, en efecto, cambios en la frecuencia de los enlaces C-H (10).

El TBP presenta una absorción muy definida a 890 cm.^{-1} con un hombro a 955 cm.^{-1} . Ambas aparecen también en el fosfato de trietilo (11) pero invertidas en sus intensidades. En los aductos de TBP las dos absorciones son intensas.

Deben ser absorciones esqueléticas, dado que las posibilidades vibracionales de los esqueletos carbonados son distintas en ambos fosfatos, ya sea por impedimentos de tipo estérico que conduzcan a diferentes geometrías moleculares y a cambios en el entorno de los grupos vibrantes (12) o a la reducción en el número de grupos CH_2 .

De gran significancia a efectos de esclarecer la unión a los iones $Ln(III)$ son las absorciones propias de los grupos PO, en especial la $\nu(P-O)$, que en el TPB es muy intensa y aparece a 1.260 cm.^{-1} . Esta absorción se desplaza en la coordinación de 90 a 105 cm.^{-1} hacia frecuencias más bajas, sin que el desplazamiento guarde ninguna relación con el radio catiónico. El fenómeno es indicativo de la unión del fosfato a través del oxígeno del grupo fosforilo, determinando el ión $Ln(III)$ una importante separación de carga, que disminuye el carácter múltiple del enlace P-O. La desaparición total de la absorción original a 1.260 cm.^{-1} indica la coordinación de todo el fosfato del compuesto.

Desplazamientos similares aparecen registrados en la bibliografía. Así entre 15 y 20 cm.^{-1} para aductos de $LnCl_3$ con hexametilfosforamida (13), de 50 cm.^{-1} para aductos de $Ln(ClO_4)_3$ con trimetilfosfato, etc. (14).

En todos los aductos de TBP aparece una absorción débil a 1.280 cm.^{-1} (vibración "twisting" de grupos CH_2) que no se registra en el TBP libre, posiblemente por quedar enmascarada por la de 1.260 cm.^{-1} , que al desplazarse en la coordinación permite el registro de la primera.

Es también significativa la absorción de los grupos P-O-C (alquilo). Thomas (15, 16) la situa entre $1.050-1.000\text{ cm.}^{-1}$ para ésteres metílicos y etílicos a frecuencias algo menores en ésteres de cadena más larga. Junta a ésta, y a unos 1.150 cm.^{-1} , existe otra absorción de este grupo, existiendo una controversia sobre si se trata de las vibraciones (P-O-C-) simétrica y antisimétrica,

respectivamente, como postulan Bergman y col. (17), o si como señala Thomas (15), son debidas a los modos vibraciones P-O-(C) y C-O-(P). Maarsen (18) hace la asignación de estas bandas a dichos modos, pero en sentido opuesto a Thomas.

En el TBP estas absorciones se registran a 1.010 cm.^{-1} y 1.135 cm.^{-1} , modificándose ambas en los aductos hacia mayores y menores frecuencias, respectivamente, en valores λ_{ν} que están entre $40-50 \text{ cm.}^{-1}$ y $25-35 \text{ cm.}^{-1}$. El fenómeno había sido señalado por Korovin y col. (4) en aductos sólidos amorfos de lantánidos con TBP, postulando un carácter bidentado del grupo fosfato.

Estos desplazamientos, demasiado importantes para ser atribuidos a fenómenos inductivos, parecen apoyar la coordinación del fosfato no sólo por el grupo fosforilo. La gran diferencia en el desplazamiento de ambas absorciones ($\approx 100 \text{ cm.}^{-1}$ y $25-50 \text{ cm.}^{-1}$) parece indicar una mayor distancia de enlace para la unión del Ln(III) al oxígeno del grupo esterificado. El hecho podría deberse a que este oxígeno haga de puente con otro ión Ln(III) distintos del unido al grupo P-O, formándose polímeros que permitirían números de coordinación 7,8 y 9 como es habitual para los lantánidos.

La permanencia en todos los aductos de una ligera banda a unos 1.015 cm.^{-1} indica que no todos los oxígenos esterificados intervienen en la coordinación.

Puesto que la coordinación del oxígeno esterificado debe rebajar el carácter múltiple del enlace parece lógico adscribir la absorción de 1.135 , que se desplaza hacia frecuencias más bajas, al modo P-O-(C) y la de 1.010 al modo C-O-(P), de acuerdo con Maarsen (18).

Todos los aductos muestran además absorciones entre 450 cm.^{-1} y 590 cm.^{-1} , que no son propias del TBP, y que deben ser motivadas por las uniones Ln-O y Ln-Cl.

Zinner, L. B. y col. (19) en aductos de nitratos e isotiocianatos de Ln(III) con difenil-fosfonil morfina (DPPM) asignan una absorción a 450 cm.^{-1} a la vibración de tensión de enlace Ln-O.

Nosotros hemos registrado los espectros IR de NdCl_3 y Nd_2O_3 , mostrando el primero una banda ancha, de intensidad media, a 560 cm.^{-1} y dos absorciones más a 470 cm.^{-1} y 435 cm.^{-1} . El Nd_2O_3 absorbe intensamente a 650 cm.^{-1} .

En base a estas observaciones hemos adscrito la absorción a $570-590 \text{ cm.}^{-1}$ al enlace Ln-O = P y la de $510-525 \text{ cm.}^{-1}$ a uniones Ln-O(ester). Las de $530-555$ y $450-470 \text{ cm.}^{-1}$ serían de enlaces Ln-Cl.

Estudios cristalográficos.

Como se señaló en la introducción, la casi generalidad de los intentos de obtención de aductos cristalinos constituyeron fracasos y condujeron a complejos líquidos o a lo sumo a productos cereos, amorfos a rayos X. Así, Ferra-

ro (3) identifica complejos líquidos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$, a excepción del compuesto de $\text{Lu}(\text{III})$ que cristaliza después de mucho tiempo de reposo. A resultados parecidos llegan otros investigadores (4) (5). Esta dificultad de cristalización contrastaba con la tendencia de otras sustancias, también con oxígeno dador como los trabajos de Vicentini y Perrier (2) sobre aductos entre percloratos de lantánidos y óxidos de tioxano, el de Vicentini y col. (21) sobre aductos de cloruros e isocianatos de lantánidos con N,N,N',N' -tetrametil-malonamida, otro también de Vicentini (22, 23) sobre nitratos y percloratos de lantánidos con el mismo compuesto anterior (T.M.M.A.), o el de Vicentini y Zinner (24) sobre aductos entre nitratos de lantánidos y tetrametil sulfoxido (T.M.S.O.). En todos aquellos se llega a productos cristalinos con diagramas de difracción de rayos X ricos en líneas y semejantes, en muchos casos, a consecuencia de un manifiesto isomorfismo.

Siguiendo el método descrito anteriormente se han obtenido los compuestos del T.B.P. con LnCl_3 .

Aparecen bien cristalizados los aductos de $\text{Pr}(\text{III})$ y $\text{Eu}(\text{III})$ (Fig. 1 y 2) con cristalización aceptable los de $\text{La}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ y $\text{Ho}(\text{III})$ y mediana o mala los de $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$, etc.

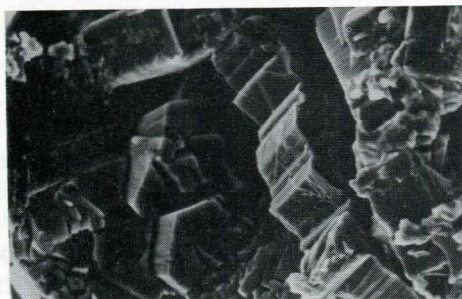


Fig. 1.-



Fig. 2.-

Hemos creído interesante acompañar parte del documento gráfico obtenido y algunas sugerencias sobre las microfotografías electrónicas.

Existen frecuentes cristales idiomórficos, con formas prismáticas con un amplio desarrollo del pinacoide básico, y que pueden pertenecer al sistema rómbico o monoclinico. En muchos casos aparecen los cristales alargados, en disposición paralela, que le dan aspecto y morfología fibrosa. Se observan también deformaciones mecánicas y oquedades o picaduras superficiales producidas seguramente por englobamientos, durante el crecimiento de bolsas de aire o de líquido, que terminan rompiéndose y saliendo al exterior en el proceso de secado.

Del estudio de los diagramas de difracción de rayos X se obtienen los resultados de la Tabla III.

Los difractogramas son ricos en órdenes de reflexión, como corresponde a una baja simetría, siendo siempre comunes a todos los compuestos los más intensos y significativos, lo que revela un acentuado isomorfismo de las sustancias a lo largo de la serie lantánida.

El primer orden de reflexión se registra a 13\AA , sin que se aprecie una modificación significativa del mismo con el radio catiónico, lo que pudiera atribuirse a que impedimentos de tipo estérico en la coordinación enmascaran el fenómeno de la contracción de radio.

El primer orden de reflexión difiere del valor 11\AA que muestran los aductos de trietilfosfato (11), debiendo ser la diferencia de 2\AA atribuible al distinto tamaño molecular. Valores próximos a 11\AA y 13\AA , se han calculado para algunas geometrías moleculares de TEP y TBP a partir de ángulos y distancias de enlace de la bibliografía (25, 26).

Aunque los datos de diagramas de polvo son indicativos de una simetría baja de los cristales, para obtener una información segura sobre el sistema cristalino, puntos de unión los ligandos y otros aspectos de la coordinación se está realizando un aislamiento de monocristales para la investigación estructural.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BUERGER, L. L. Nucl. Sci. Eng. 16, 428 (1963).
- (2) GRAHAM, P. y JOESTEN, M. J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 531 (1970).
- (3) FERRARO, J. R.; CRISTALINI, C. y FOX, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 139 (1967).
- (4) KOROVIN, S. S.; GALAKTIONOVA, O. V.; LEBEDEVA, E. N. y VORONSKAYA, G. N. Rus. J. Inorg. Chem. 20, (4) 508 (1975).
- (5) SINHA, S. P. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2205 (1971).
- (6) Estación Experimental del Zaidín. Química Analítica. Comunicación privada.
- (7) TREADWELL, F. P. "Tratado de Química Analítica. Análisis Cuantitativo". Ed. Marín, Barcelona, 1963. Vol. 2, pág. 301.
- (8) KUTEINITOV, A. F. y ZAVODSKAYA, Lab. 24, 1050 (1958).
- (9) FOX y MARTIN. Proc. Roy. Soc. A175, 208, 234 (1940).
- (10) RICHARDS y THOMPSON. Proc. Roy. Soc. A195, 1 (1948).

- (11) REINOSO LOPEZ, M. D. "Aductos de los tricloruros de las tierras raras con fosfatos de alquilo". Tesis Doctoral, 1981. Universidad de Granada.
- (12) BELLAMY, L. J. "The infrared spectra of complexes molecules". Vol. I. 3.ª ed. Chapman y Hall LTD pág. 15 (1975).
- (13) DONOGHUE, J. T. y PETERS, D. A. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 31, 467 (1969).
- (14) GRAHAM, P. y JOESTER, M. J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 32, 531 (1970).
- (15) THOMAS. *Chem. and Ind.* 198 (1957).
- (16) THOMAS y CHITTENDEN. *Spectrochim Acta.* 20, 489 (1964).
- (17) BERGMAN, LITTAUER y PINCHAS. *J. Chem. Soc.* 487 (1952).
- (18) MAARSEN. *Thesis University of Amsterdam* (1956).
- (19) ZINNER, L. B.; VICENTINI, G. y ROTHSCHILZS, L. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 36, 2499 (1974).
- (20) VICENTINI, G y PERRIER, M. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 215 (1973).
- (21) VICENTINI y col. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 36, 771 (1974).
- (22) VICENTINI, G. y PERRIER, M. *Inorg. and Nucl. Chem. Letd.* 5, 957 (1969).
- (23) VICENTINI, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 34, 669 (1972).
- (24) VICENTINI, G. y ZINNER, L. B. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 215 (1973).
- (25) GONZALEZ GARCIA, S.; SANCHEZ CAMAZANO, M. y GONZALEZ ZAPATERO, M. *An. Edaf. y Agrob.* Tomo XXXI, núm. 1-2 (1972).
- (26) SANCHEZ CAMAZANO, M.; GONZALEZ ZAPATERO, M. y GONZALEZ GARCIA, S. *An. Edaf. y Agrob.* Tomo XXX., núm. 1-2 (1972).

TABLA III.- Datos de difracción de rayos X de $\text{Cl}_3\text{Ln} \cdot 3 \text{TBP}$.

Sm		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Yb	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
12,8	f	13	mf	13	mf	12,9	mf	13	mf	13	mf	13	mf
12,5	mf												
7,3	d	7,45	m	7,45	m	7,4	m	7,42	f	7,50	m	7,45	f
		6,47	d	6,45	d	6,4	md	6,43	d	6,47	d	6,45	m
		6,00	md			5,95	md	5,93	f			5,92	m
4,85	d	4,89	m	4,87	f	4,83	d	4,88	f	4,88	m	4,88	f
4,37	d	4,40	d	4,38	m	4,34	f	4,38	f	4,40	d	4,37	m
						4,20	d	4,17	d	4,20	md	4,15	d
		3,97	d	3,96	d	3,96	d	3,97	m	3,96	d	3,94	m
						3,91	md	3,94	m			3,88	m
				3,72	md			3,67	m			3,73	d
				3,59	d	3,56	d	3,56	d	3,59	md	3,58	d
3,51	md	3,52	md	3,53	d	3,49	md	3,51	m	3,52	d	3,49	m
						3,36	md	3,35	d				
						3,26	md	3,27	d			3,23	d
				2,95	d			2,97	m			2,97	d
								2,21	md				
1,99	md							1,98	md				