



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DEL EUROPIO

MONOGRAFIA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
METALURGICO

P R E S E N T A N
GABRIEL S. ACEVES FERNANDEZ
TELESFORO CASILLAS PADILLA

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

NUESTRA GRATITUD Y ESTIMACION POR
SUS SABIAS Y OPORTUNAS INDICACIO-
NES AL DOCTOR JACOBO GOMEZ LARA.

A NUESTROS PADRES.

A NUESTROS ABUELOS.

I N D I C E

	PAG.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
METALURGIA	3
A) GEOQUIMICA	3
B) REFINACION Y PURIFICACION	4
CAPITULO II	
MOESSBAUER	7
CAPITULO III	
ESTRUCTURA	10
A) ESTRUCTURA CRISTALINA	10
B) ESTRUCTURA MOLECULAR	14
C) ESPECTROSCOPIA	17
CAPITULO IV	
PROPIEDADES QUIMICAS	22
A) ASOCIACION MOLECULAR	22
B) ESPECTROS DE ABSORCION	22
1.- ASPECTOS EN PULSACIONES RADIOLITICAS E INTERPRETACION	23
2.- PROPIEDADES DEL ESPECTRO UV	23
3.- SOLUBILIDAD	26
4.- PROPIEDADES ELECTRICAS	26
CAPITULO V	
A) EXTRACCION LIQUIDO- LIQUIDO	28

B) DETERMINACION DE TIERRAS RARAS POR:

1.- FLAMOMETRIA	30
2.- CROMATOGRAFIA EN LA FASE DE VAPOR	30
3.- LUMINISCENCIA	31
4.- POLAROGRAFIA	32
5.- TITULACIONES POTENCIOMETRICAS	33
6.- METODO DE PARTICION	35
7.- EMISION ESPECTROMETRICA	36
8.- PULSACION RADIOLITICA	37
9.- ACTIVACION NEUTRONICA	39

CAPITULO VI	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	44
	A) .INTRODUCCION	44
	B) COMPORTAMIENTO DE GRUPOS FUNCIONALES CON LA ADICION DE REACTIVO DE CAMBIO	47
	C) REACTIVIDAD, PROPIEDADES, PREPARACION Y USOS DE LOS REACTIVOS DE CAMBIO.	57
	D) CASOS PARTICULARES.	64

CAPITULO VII	CONCLUSIONES.	78
--------------	---------------	----

CAPITULO VIII	BIBLIOGRAFIA.	80
---------------	---------------	----

INTRODUCCION.

El desarrollo maravilloso que han experimentado la ciencia y la tecnología, el cual principia vertiginosamente a principios del siglo XIX, ha llegado en el tiempo actual, al establecimiento de nuevas formas del conocimiento que la integran.

En su deseo de explorar lo ignoto la humanidad, se ha aventurado en empresas increíbles, que antiguamente eran consideradas fantasías novelescas o producto de una mente desvariada.

La comprensión de la materia que nos rodea, el hombre ha desarrollado en el transcurso de la historia, diversas formas de interpretación de la misma. Se destaca por ejemplo la concepción filosófica y religiosa que interpreta a la materia mediante una imagen racionalista. El método experimental iniciado por Bacon, Galileo, Copérnico, Newton y Lavoisier, nos presenta la estructura del universo mediante el concepto materialista dialéctico.

En la fantástica aventura para descifrar el misterio que constituía la materia, cual era una unidad que formaba ese complejo, llevó a hombres como Scheele, Priestley, Dalton, Berzelius, a descubrir el velo misterioso que ocultaba al átomo.

El sabio ruso Dimitri Ivanovich Mendelief reunió los descubrimientos hechos hasta su época sobre los elementos químicos para postular una tabla periódica de los mismos.

Con el progreso de la química se hicieron varios cambios de la tabla original de Mendelief. Así pues en la segunda mitad del siglo XIX se descubrieron sus nuevos elementos para los cuales no existía lugar en su tabla, estos constituían los gases inertes (Helio, Neón, Argón, Kriptón, Xenón y Radón).

Fue el talentoso ingenio del joven Enrique Moseley el — que determinó las cargas eléctricas positivas de los núcleos de — muchos elementos. Con su ley de los números atómicos o números de Moseley dió una nueva forma a la tabla periódica. El descubrimiento del núcleo atómico por Rutherford, determinó que la física diera pasos agigantados en su desarrollo.

Los conceptos de la energía y la materia iniciados por — Einstein y posteriormente continuados por De Broglie, Chadwick — Fermi, Oppenheimer, etc. dieron las bases para la creación de los elementos químicos artificiales.

Este estudio monográfico pretende dar en una forma sintética, la información actualizada sobre un elemento de la tabla periódica. En especial de la serie de las tierras raras o de los — lantanidos, el elemento en cuestión lo constituye el Europio, nombre dado por haberse descubierto en el viejo mundo.

Las características físicas y químicas del Europio, así— como los métodos analíticos de determinación y otras técnicas utilizadas para su estudio, constituyen la parte esencial de esta monografía.

La recopilación de la información, nos da un panorama actual, de las diversas técnicas que se han desarrollado en varios— países, dando así un compendio sobre las tierras raras.

CAPITULO I

GEOQUIMICA

De los elementos de las tierras raras, solo el Eu es -- bien conocido por mostrar distribuciones anómalas distintivas en muchas rocas ígneas. La conducta anómala del Eu, se atribuye a la existencia parcial como Eu^{2+} , con propiedades geoquímicas diferentes de los demás elementos trivalentes de las tierras raras. Las anomalías del Eu se usan para el conocimiento del origen de rocas lunares y terrestres.

Philpotts (1), con su ecuación calcula los radios de -- $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ en muchas fases de silicato, tomando coeficientes de -- partición iguales para Eu^{2+} , y Sr^{2+} coexistiendo en fase.

El Eu está enriquecido en los feldespatos, y Philpotts -- afirma que la mayor parte se encuentra en estado divalente, en -- contraste con los demás elementos de las tierras raras que se encuentran en estado trivalente.

Las dacitas, y sus fases constituyentes tienen radios de $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ altos en las rocas básicas, y sus fases.

Los coeficientes de partición de Eu, entre dos alcalis-coexistiendo, y las fases de plagioclase, y feldespato en rocas-ácidas, no son corregidas para Eu^{3+} por el método de Philpotts, pero se logra una buena aproximación de la partición de Eu^{2+} -- usando la biotita-feldespato.

Lo importante de este estudio es comparar la distribución del Eu, y Sr. en los feldespatos coexistiendo en rocas ácidas.

Los elementos de las tierras raras, los álcalis, y los elementos de las tierras alcalinas, incluyendo el Eu, y Sr en - fases de minerales, separados de 3 rocas graníticas y una dacita se miden por dilución del isótopo en espectrometría de masas.

Los coeficientes de partición de Eu entre dos feldespatos son diferentes de los esperados, y calculados para Eu^{3+} por interpolación.

Los modelos de partición de los elementos de las tierras raras para el Eu son pequeños pero iguales a los del Sr.

Se admite que la mayor parte del Eu se encuentra en el estado divalente, y que los coeficientes de partición del Eu si guen la misma secuencia que los de Sr, y esto se basa en que el contenido de Eu^{3+} en los feldespatos es pequeño.

CONCLUSIONES:

1.- La conducta de partición del Eu^{2+} juzgada de los - coeficientes de partición en los feldespatos coexistiendo en rocas ácidas, es similar al del Sr^{2+} por la similaridad existente en el radio iónico.

2.- Es razonable la sugerencia de Philpotts, referente a la aproximación de los coeficientes de partición del Eu, y - Sr. para el cálculo del radio $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ en fase silicato, en - base a la similaridad de los radios iónicos del Eu, y el Sr.

REFINACION Y PURIFICACION

El Eu^{2+} se separa fácilmente del Gd^{3+} , y de los otros

elementos del grupo Ln^{3+} (2), por reducción, amalgamando con Zn (con 1.5 % de Zn), para precipitarse después rápidamente como EuSO_4 . La producción de EuSO_4 depende grandemente de la concentración del medio, y en la presencia del BaSO_4 la producción es alta.

Para producir Eu de una manera económica, es necesario una concentración mínima de EuSO_4 de 1 g/L. El Eu_2O_3 que se obtiene del Eu^{2+} es de un 99.9 de pureza.

Se lleva a cabo la preparación de metales puros de las tierras raras, tal como Sm , Eu , é Yb , por la reducción de sus óxidos, seguido por la destilación al vacío de los metales (3).

Para los otros metales de las tierras raras se hace — una reducción calciotérmica del fluoruro del metal, en la presencia de Mg , seguido por la destilación al vacío del Ca , y Mg -contenidos en los productos reducidos.

Para la reducción de YF_3 , por Ca , y en presencia de Mg , a una temperatura de 900° , y en una atmósfera de Ar , adquiere — la forma de Y-Mg-Ca , que por destilación al vacío a una temperatura de 1100° , se obtiene Y puro. Para obtener Sm a partir de Sm_2O_3 , se lleva a cabo por la reducción con La , según la reacción: $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2 \text{La} \longrightarrow 2 \text{Sm} + \text{La}_2\text{O}_3$, siempre y cuando la reacción se lleve a cabo a una alta temperatura, se obtendrá por — destilación al vacío Sm puro.

Se purifica también el Eu é Yb por la dilución selectiva en NH_3 líquido (4), evaporando después del NH_3 a una presión de media atmósfera, y a una temperatura de -78° , y -90° , hasta que todas las trazas de NH_3 sean removidas. Bajo estas condiciones el NH_3 se encuentra en estado sólido durante la operación.— La temperatura se eleva de 50 a 250° , para remover las trazas —

de NH_3 , y así obtener Eu é Yb con alta pureza 99.99%.

CAPITULO II

MOESSBAUER

La interacción electrostática monopolar entre los núcleos y las cubiertas electrónicas del átomo, causa un cambio resonante en la línea de absorción de velocidad cero, conociéndose este cambio como cambio isomérico (5), que está dado por:

$$S = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left[\psi(0) 1A^2 - \psi(0) 1S^2 \right] \Delta \langle R^2 \rangle$$

Donde:

$\psi(0) 1A^2$, y $\psi(0) 1S^2$ = Representa las densidades de función de onda del electrón en el absorbedor, y en el núcleo de origen.

$\Delta \langle R^2 \rangle = \langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle$ = Representa la diferencia entre el medio de carga en el radio de los núcleos, en los estados excitados, y fundamental.

El factor $\left[\psi(0) 1A^2 - \psi(0) 1S^2 \right]$ en el cambio isomérico, se debe al cambio de la densidad electrónica S en los núcleos, y porque puede ser afectado el enlace químico directamente ó a través de la interacción de electrones de S con electrones de otras cubiertas.

El enlace covalente metal-ligando para elementos de las tierras raras ha sido poco estudiado.

La diferencia del radio nuclear en los estados excitados y fundamental es grande.

Se investigan además los quelatos de Eu en efecto — Moessbauer con EDTA, BSEDI, y OXINE. En estos compuestos los — iones de Eu $^{3+}$ tienen iones N- coordinados formando con ellos — los enlaces covalentes, y los cambios isoméricos obtenidos están en relación a Eu_2O_3 .

Los iones de las tierras raras muestran tener configuraciones electrónicas de iones libres, y de esta manera se deriva que el enlace entre las tierras raras, y ligandos es covalente.

La proporción de enlace covalente es de 4% usando valores conocidos de cambio isomérico entre Eu $^{2+}$, y Eu $^{3+}$.

El ensanchamiento en la línea Moessbauer de 22 KeV del ¹⁵¹Eu se mide en Eu: La = 1.99 (6), por encima de la superconductividad de transición, y a una temperatura (Tc) de 3-4° K — hay una sola línea debida a la rápida relajación de la conductividad del electrón, y abajo de la (Tc) hay un tramo de línea ensanchada que termina en línea superfina como resultado de una — disminución en la relajación.

La conducta dinámica de los momentos magnéticos en los metales es poco estable, y además poco conocido, debiéndose a — dos factores:

1.- A la naturaleza, y conducta de un momento local en un metal poco conocido.

2.- A los aspectos dinámicos de enlazamiento entre los momentos locales, y la conducción de electrones.

La conducta de relajación de cada sistema se estudia — fácilmente por el efecto de Moessbauer, y puede conocerse el —

fenómeno, en que sistema, porque es a un campo cero de medida.

Como sucede en las recientes medidas magnéticas, y -- eléctricas que indican que el Eu Li H_3 es un nuevo semiconductor ferromagnético,⁽⁷⁾ con una $T_c = 38^\circ \text{ K}$ para cristales con -- una resistividad a temperatura ambiente de 10^7 ohm-cm . El Eu Li H_3 cristaliza en la estructura cúbica de la perovskita, con un parámetro reticular de $3.79 \text{ \AA}$.

Cada ión de Eu^{2+} tiene 6 vecinos magnéticos cercanos a $3.79 \text{ \AA}$ (nn), y 12 vecinos siguientes a $5.37 \text{ \AA}$ (nnn), de -- aquí viene el estudio de las interacciones de intercambio en un ferromagnético cúbico para las distancias nn, nnn.

En medidas Moessbauer el cambio isomérico a 77° K se -- forma a $-12.8 \pm 0.1 \text{ mm/seg}$. con respecto a Eu_2O_3 , y a una temperatura ambiente no hay cambios apreciables.

El campo hiperfino extrapolado a 0° K , y $2.51 \pm 3 \text{ Koe}$ es un valor pequeño esperado para el ión libre de Eu^{2+} , y la medición del campo hiperfino es proporcional a la magnetización.

CAPITULO III

ESTRUCTURA CRISTALINA

Se han preparado nuevas series de fases de CaLnCrO_4 , y soluciones sólidas de $\text{Ca}_{1+x}\text{Ln}_{1-x}\text{CrO}_4$ donde $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$, y donde el Cr se encuentra en los estados oxidación de + 3, y +4. ⁽⁸⁾ Su estructura se deriva del tipo K_2NiF_4 . Los cationes en los sitios de coordinación N° 9 están distribuidos estadísticamente.

El diagrama de fase del nitrato de Eu, y sus hidratos, tal como el $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, y el $\text{H}_2\text{O-Eu}(\text{NO}_3)_3$. ⁽⁹⁾

La forma, y composición del sistema binario independientemente del fundente será de la forma $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $n=5$ o 6 , y de acuerdo con el fundente tendrá la forma de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $n=4$; se usa el método isotérmico para el estudio de la solidificación en el sistema ternario.

Debido a la existencia de varios hidratos, y anhídridos, se establece un método de obtención total de anhídridos e hidratos posibles, su estabilidad térmica, y el espectro del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

El sistema $\text{MF}_2\text{-EuF}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$) presenta fases de falsa estequiometría, de fórmula $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$, y EuF_{2+x} . La formación de subsistemas muestra una solución sólida del tipo fluorita a $X \leq 0.40$, y del tipo tisonita a $X \geq 0.77$. El sistema $\text{EuF}_2\text{-EuF}_3$ muestra una fase cúbica de fluorita a $X \leq 0.15$, y una fase tetragonal a $X = 0.25$, y una fase trigonal a $X = 0.33\text{-}0.40$; Las fases trigonal y tetragonal corresponden a superestructuras

de fluorita, los resultados se basan en estudios de rayos X.

La fase de EuB_6 en muestras fundidas al arco, a presión, y en caliente, son analizadas por microanálisis de destello - electrónico. ⁽¹¹⁾ se determinan los datos de parámetros reticulares como función de composición de esta fase. El intervalo de homogeneidad de la fase no estequiométrica $\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$ se extiende de $\text{Eu}_{0.90}\text{B}_6$ hasta EuB_6 : El parámetro de la celda aumenta con la deficiencia metálica de $A_0 = 4.1780 \text{ \AA}^0$ (a $X=0$), y para $---$ $A_0 = 4.1843 \text{ \AA}^0$ (a $X=0.10$).

El sistema $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ a una concentración de 25 % molar de Ta_2O_5 , y a una temperatura de 1250° se investiga por rayos X, ⁽¹²⁾ microscopía electrónica, y métodos de luminiscencia.

Se encuentra la existencia de dos tipos de solución sólida, con interfase entre ellos y a una concentración molar de 35% de Eu_2O_3 .

Se estudia la reacción de molibdatos de Eu, con molibdatos de tierras alcalinas usando rayos X, y análisis térmicos de fase ⁽¹³⁾ en diagramas de fusibilidad de los sistemas del tipo $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{M}_2\text{MoO}_4$ donde $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. En todos estos sistemas se observan compuestos del tipo $\text{MEu}(\text{MoO}_4)_2$ para las temperaturas de fusión, determinándose también las fases de transición.

En $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ se observa la existencia de una solución sólida limitada, debida a la formación de $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$, y como será también con la formación a 680° de un compuesto fundido que tiene la composición de $\text{Na}_8\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_7$.

En el compuesto $K_2MoO_4 \cdot Eu_2(MoO_4)_3$, y $Rb_2MoO_4 \cdot Eu_2(MoO_4)_2$ hay cristalización cerca de los compuestos del tipo $MEu (MoO_4)_2$

También existen compuestos isoestructurales, fundidos incongruentemente con una composición del tipo $M_5Eu (MoO_4)_4$.

Zachariasen⁽¹⁴⁾ prepara dos tipos de estructuras cristalinas de LaOF, é YOF por hidrólisis de LaF_3 , e YF_3 a $900^\circ C$ y $500^\circ C$, uno con estructura rombohédrica, y el otro con la estructura tetragonal.

La fase rombohédrica tiene composiciones LaOF, e YOF. - La fase tetragonal tiene la composición de LaO_xF_{3-2x} ($0.7 < x < 1$).

Zachariasen postula que las estructuras rombohédrica y tetragonal resultan del ordenamiento completo de los átomos de O, y F dentro de distintos sitios de la celda unidad.

Hund prepara las formas tetragonal y cúbica de YOF por el calentamiento de una mezcla de Y_2O_3 , y YF_3 al alto vacío, y a una temperatura de 900° por varias horas.

Popov, y otros rusos preparan oxifluoruros por calentamiento de sus fluoruros metálicos en un horno con insuflación de aire. Todos los compuestos resultan rombohédricos excepto el CeOF que es cúbico.

La importancia de este estudio es encontrar la relación que existe entre la estructura del cristal, y la composición no estequiométrica de los oxifluoruros de las tierras raras, para precisar los parámetros cristalinos.

Los oxifluoruros de las tierras raras con estructuras-

rombohédricas, tetragonal, y del tipo fluorita se observan en el sistema $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--LnF}_3$.

Se identifican dos estructuras tetragonales: $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$, y $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$, con diferencia en la composición no estequiométrica.

Según Zachariasen las formas tetragonal y rombohédrica, tienen la composición LaOF que resulta del completo ordenamiento de los átomos de O, y F en distintos lugares de la celda unitaria, que tienen un radio axial de $c/a = \sqrt{2}$, y dos átomos de metal.

Concluye afirmando que la fase tetragonal tiene la composición química ideal de $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$, y que la celda unitaria tiene el radio axial de $c/a = 1$, conteniendo 4 átomos metálicos.

Se da un diagrama de equilibrio para el sistema EuTe , y se identifican 4 compuestos individuales que son: EuTe , EuTe_4 , Eu_4Te_7 , Eu_3Te_7 .⁽¹⁵⁾

Los resultados de examinar las propiedades físicas de estos compuestos nos muestran que estos 4 compuestos poseen propiedades semiconductoras.

El número de compuestos individuales en el sistema de calcógeno de las tierras raras con los elementos O, S, Se, Te, de crece sistemáticamente, con el incremento en el peso atómico, y como resultado de cambios en las uniones químicas.

Se estudia por difracción de rayos-X el ordenamiento estructural de átomos de los elementos de las tierras raras en soluciones sólidas de apatitas, y en las series isomorfas de la Apatita-Britholita,⁽¹⁶⁾ y el ordenamiento de los metales de —

las tierras raras en la estructura sintética, y natural será: - CaSr-tierra rara-apatita.

En las apatitas sintéticas, hay una disminución en el grado de ordenamiento catiónico de las tierras raras, que se observan debido al incremento en contenido de las tierras raras. Con el aumento en la temperatura disminuye el grado de ordenamiento catiónico.

ESTRUCTURA MOLECULAR

La estructura molecular, y cristalina del $\text{Eu}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$ monoclinico se determina por rayos-X, siendo el grupo espacial $P2_1$, y los parámetros reticulares son:

$A = 8.614$ (3), $B = 8.074$ (2), $C = 8.478$ (2), todos medidos en $\text{\AA}$, el ángulo tiene un valor de $\beta = 117.91$ (1)°, la estructura se basa en reflexiones de las intensidades estudiadas visualmente de las películas de Weissenberg.

La estructura tridimensional está formada por ligandos alineados a lo largo del vector B (Burger), los ligandos en las cadenas están unidos por uniones H, y las uniones cruzadas por coordinación de los átomos de O a Eu. Los átomos metálicos tienen número de coordinación 9 con un polihedro de coordinación del tipo prisma trigonal con las caras laterales centradas. Todos los ligandos se unen como quelatos con el O del hidróxido en la posición ecuatorial, y el O carboxílico a una esquina del prisma. Las 3 esquinas sobrantes son ocupadas por oxígenos carboxílicos de ligandos quelatados, a átomos vecinos de Eu. ⁽¹⁷⁾

Los cristales ortorrómbicos de $\text{MM}'_2\text{X}_4$ ($M = \text{Sr, Eu}$, ó Pb ; $M' = \text{Al}$ ó Ga ; $X = \text{Se, S}$), que se preparan por calentamiento-

de MX, M', y X, mezclados a una temperatura de 750° a 1 200° en tubos sellados por 7-8 días, y algunos por enfriamiento desde - alta temperatura (18).

Para un M, y X dado, los parámetros reticulares B, son independientes de M', y los parámetros C serán independientes - de M', para una M, y X dado. Se obtiene una forma a baja, y a - alta temperatura de PbAl_2S_4 , no obteniéndose así la de PbGa_2S_4 . El PbGa_2Se_4 , y EuGa_2Se_4 muestran la presencia de un gemelo, y — una superestructura simultáneamente. Las subredes ortorrómbicas tienen grupos espaciales B_{2mm} , ó B_{2mb} . Los parámetros reticula- res se dan para todos los compuestos, y la susceptibilidad mag- nética de estos compuestos de Eu obedecen perfectamente las le- yes de Curie-Weiss de 80° a 300° °K.

Los momentos magnéticos efectivos son: 7.64-9.15 μ_B ; - las temperaturas paramagnéticas de Curie son de -5, y -10 °K.

Existen muchas investigaciones de compuestos en que el oxígeno es el átomo donador, y esto da información sobre las — frecuencias vibracionales infrarrojas de enlaces O-Ln con confi- guraciones unidentadas, bidentadas, y de punto. (19)

Los oxihaluros de lantánido se preparan, y estudian en rayos-X para la elucidación total de los compuestos.

En este estudio, se presentan los resultados obtenidos en un estudio de IR, y espectro Raman de oxihaluros de lantáni- do.

Los estudios de Rayos -X muestran que los oxihaluros - de lantánido tienen una estructura tetragonal, con un grupo es-

pacial $D_{4h}^7 \rightarrow P4/mnn$ ($z = 2$).

La constante reticular "A" disminuye con el aumento en el número atómico del metal de las tierras raras, y la constante "C" disminuye para los oxiclорuros, y aumenta para los oxibromuros con el incremento en el número atómico de los elementos de las tierras raras. Los elementos de las tierras raras, están localizados en estos sustractos, y cada átomo de metal está rodeado por 4 átomos de O, y por 4 de halógenos. El IR nos muestra 4 vibraciones activas en oxihaluros de lantánidos.

Las características del espectro infrarrojo de oxiclорuros de lantánido son la línea, é intensidad de absorción que se presenta cerca de $515-550 \text{ cm}^{-1}$ (Banda I), y de $378-450 \text{ cm}^{-1}$ (Banda II). Otra característica de los oxiclорuros es la anchura de banda, e intensidad de absorciones a $190-250 \text{ cm}^{-1}$ (Banda III), y de $108-126 \text{ cm}^{-1}$ (Banda IV).

Las absorciones IR de las bandas I, y II son insensitivas a halógenos, y se asigna a movimientos en los que se involucra el enlace metal-oxígeno.

Las absorciones IR de las bandas III, y IV son sensitivas a halógenos, teniendo movimientos involucrando el enlace metal-halógeno.

Direcciones observadas:

A).- Vibraciones metal-oxígeno para oxihaluros con tipo de red Eu, y forma de banda I; en estos aumenta la frecuencia con el aumento en la masa del átomo de los elementos de las tierras raras; los parámetros de los ejes "A" disminuyen par - -

tiendo de $\text{LnOCl} \longrightarrow \text{LnBr}$. Para la banda II los ejes "C" aumentan de $\text{LnOCl} \longrightarrow \text{LnOBr}$, y la frecuencia disminuye.

B).- Vibraciones metal-halógeno, para oxihaluros con tipo de red Eu, y forma de banda III aumentan la frecuencia con el aumento en la masa de los elementos de las tierras raras, y este cambio de frecuencia se relaciona íntimamente con las distancias de enlace metal-halógeno.

ESPECTROSCOPIA.

Un efecto común de la presión es el cambio en la energía de un tipo orbitales con respecto a otros⁽²⁰⁾. En una variedad de sistemas, hay estados excitados situados no muy arriba del estado fundamental. El cambio relativo en la energía es suficiente para dar un nuevo estado fundamental; tal evento es llamado una transición electrónica, y ha sido observado en muchas clases de materiales.

Varios metales de las tierras raras muestran resistencias anómalas a altas presiones, siendo muy comunes las transiciones electrónicas de $4f \longrightarrow 5d$. Un número de elementos de las tierras raras forma iones divalentes cuando son disueltos en CaF_2 , o SrF_2 o en el caso de EuF_2 como, un compuesto puro. Estos iones divalentes presentan fuertes absorciones en la región visible, o cerca de la UV cuando corresponden a excitaciones formando un estado fundamental de $4f^{n-1} 5d$. Esto es de interés para el estudio de los efectos de la presión sobre las energías de estas excitaciones, para ver si en general los orbitales $5d$ bajan en energía "vis a vis" los orbitales $4f$. Se presentan medidas de Tm^{2+} en SrF_2 , y EuF_2 ; el EuF_2 diluido con $\text{NaCl} \cdot \text{CaF}_2$ tiene una fase de transición cerca de los 80-85 Kbar, en SrF_2 la -

transición ocurre bajando ligeramente la presión, y de esta manera es posible obtener un espectro superior, y las transiciones tienen grandes cambios en los picos e intensidad.

El resultado más general es un cambio bajando la energía, y con incremento en la presión, esto surge de la real estabilidad de los orbitales 5d, en comparación con los orbitales 4f, al aumentar la presión.

Se establece que las excitaciones asociadas con centros de color en haluro alcalino cambian a energía-alta con la presión. La geometría del ión lantánido generalmente se infiere de las transiciones 5D. $\Rightarrow 7F.$, $5D \Rightarrow 7F$, $5D \Rightarrow 7F_2$.⁽²¹⁾

Las reglas de selección para estas transiciones, dependen de la simetría y de las multiplicidades, e intensidades del espectro observado, y se comparan con las predicciones teóricas.

Melby prepara una serie de lantánidos trivalentes, de los cuales el tris (acetil-acetonato) (1,10-fenantrolina) Eu III (1), exhibe una marcada fluorescencia en solución, y al estado sólido como el tris (acetilacetonato) (diacuo) Eu III...(2).

El espectro del complejo...(1) exhibe 3 transiciones posibles con un máximo de multiplicidad, y su estructura molecular de baja simetría no se ven en el espectro.

Se discute la geometría de coordinación alrededor del ión Eu en detalle.

El tris (acetilacetonato) (1,10-fenantrolina) Eu III - existe al estado cristalino como moléculas monoméricas neutras - se dan la longitud de los enlaces, el ángulo, e importantes dis

tancias inter, é intramoleculares.

La geometría antiprismática es común en los complejos-coordinados de Eu.

Hoard, y Silverton concluyen que dos factores determinan la geometría en los complejos neutros bidentados:

1.- Las energías de repulsión del ligando.

2.- El apareamiento del anillo del ligando bidentado, con las aristas apropiadas del polihedro.

Los complejos tetrakis (acetilacetato), son antiprismas cuadrados, que existen en la geometría dodecahédrica. Todos los átomos están a $0.003 \text{ \AA}$ del plano, y el átomo de Eu está a $1.23 \text{ \AA}$ sobre este plano.

Se determina la forma del antiprisma cuadrado regular, por el ángulo formado por el enlace metal-ligando con los ejes.

Se dan las dimensiones promedio de los ligandos acetilacetato. Las longitudes promedio de enlace, y los ángulos de enlace son similares a los reportados para otros complejos acetilacetato.

El espectro de emisión del tris (teoniltrifluoroacetato) (1, 10-fenantrolina) Eu III muestra más líneas que las dadas por la máxima multiplicidad, y esto nos indica que hay más de un tipo de especie de emisiones.

Los estudios de absorción de rayos- γ de ^{151}Eu en EuCu_2Si_2 a 21.6 KeV , presentan un cambio isomérico, que depende-

de una fuerte temperatura, y se lleva a cabo en una región que no corresponde al Eu^{2+} , ni al Eu^{3+} .⁽²²⁾ Los resultados se interpretan en términos de fluctuaciones rápidas de un electrón ($\tau < 3.5 \times 10^{-11}$ seg.), entre el nivel localizado 4f, y la banda de conducción. El cambio en la posición de la línea de absorción, como una función de temperatura, se produce por el cambio en la población relativa de los estados divalente y trivalente de Eu.

Todos los compuestos de Eu^{2+} tienen un cambio isomérico entre -8.7 , y -14.5 mm/seg. relativo a Eu_2O_3 ; Todos los compuestos de Eu^{3+} tienen un cambio isomérico entre -1.0 , y 3.6 mm/seg. relativo a Eu_2O_3 ; los compuestos no metálicos de Eu tendrán un cambio isomérico en la región intermedia entre -1 , y -8 mm/seg.

Los resultados experimentales muestran el ensanchamiento en la línea del espectro, en su movimiento, no cambia como función de la temperatura, y de esta manera se prueba que las fluctuaciones características de tiempo son muy cortas.

Los cambios isoméricos de todos los compuestos metálicos trivalentes conocidos de Eu relativos a Eu_2O_3 se identifican en la región que se encuentra entre -1 , y -4 mm/seg.

Las medidas de absorción-recoilles se llevan a cabo en el sistema EuM_2Si_2 donde $\text{M} = \text{Cu}$, o Fe ; los compuestos se preparan por fundición de cantidades estequiométricas de los elementos en atmósfera de Ar, los compuestos cristalizan en el sistema tetragonal del ThCr_2Si_2 . En EuFe_2Si_2 , y EuAg_2Si_2 el Fe, y la Ag ocupan los sitios 4d, y el Si ocupa el sitio 4 (e). En EuCu_2Si_2 el Cu, y el Si se distribuyen en los sitios 4 (e), y 4 (d) con los iones de Cu con la posición preferencial 4 (d).

La valencia de los iones de Eu en los compuestos de EuM_2Si_2 depende fuertemente de las distancias interatómicas.

El espectro óptico de Eu^{3+} en complejos de urotropina, se obtiene y se analiza. Los cristales simples de complejos de Eu, y Nd, de los compuestos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Ur}_{23} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y $\text{LnCl}_3 \cdot \text{Ur}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son preparados en soluciones acuosas.

La distribución de la intensidad en la luminiscencia de Eu^{3+} en estos complejos indica una simetría trigonal con la localización de campos en los contornos del Eu^{3+} . Para los complejos tomados hay características tetragonales que disminuyen en grados las distribuciones ortorómbicas de la simetría de la luminiscencia central del Eu^{3+} .

Las diferencias observadas en el espectro óptico, y en los parámetros de campo cristalino son causadas por los diferentes aniones de estas sales alrededor de los iones de las tierras raras.

Los sistemas de compuestos de fluoruro de Al de las tierras alcalinas, tal como el $\text{MF}_3\text{-AlF}_3$ donde M= Ca, Sr, ó Ba se investigan, y determinan los compuestos y su fluorescencia con el Eu^{2+} . (24)

En estos compuestos, la activación con Eu^{2+} resulta en dos tipos distintos de emisión:

- 1.- Una banda de emisión con transiciones de $5d \longrightarrow 4f$, típicas para el Eu^{2+} .
- 2.- Una banda de emisión con transiciones de $4f \longrightarrow 4f$, similares a las isoeléctricas, que existen en el Gd^{3+} .

CAPITULO IV

PROPIEDADES QUIMICAS.

Se estudia la asociación molecular de quelatos de las tierras en solventes orgánicos como CHCl_3 , CCl_4 , y hexano por osmometría en fase vapor. (25)

Los quelatos de $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ y $\text{Pr}(\text{Fod})_3$ forman agregados con solventes orgánicos como CHCl_3 , CCl_4 , y hexano, incrementando en el orden $\text{CHCl}_3 < \text{CCl}_4 < \text{Hexano}$, es decir la formación de agregados con los solventes orgánicos, disminuye con la disminución del radio iónico, y esto se interpreta según los datos cromatográficos por los momentos dipolo, y también por la intervención del efecto estérico.

Los datos cristalográficos muestran también la influencia de los radios iónicos.

Se obtiene el espectro de absorción de las especies — producidas por la pulsación de electrones, y se le asignan las transiciones entre la $4f^N$, y $4f^{N-1} 5d$ de los niveles de los iones divalentes. (25 Bis)

Los valores de la energía de excitación E_{fd} para estos iones en solución está de acuerdo con las características cristalinas.

Se determinan los valores específicos de las reacciones de Eu II, con los radicales $\text{OH}^\cdot$, O_2 , N_2O , H_2O , H_2O_2 , NO_3 , — BrO_3 , IO_3 , Cu^{2+} , y de las reacciones de transferencia electrónica de Sm II, con Yb III, y con Eu III.

El orden de reactividad de los iones divalentes está - correlacionado con el potencial de electrodo E° , y está en el - orden de $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$.

Las pulsaciones radiolíticas en soluciones acuosas, se usan para determinar los valores bimolares constituyentes de la reacción de Eu^{3+} con $\text{e}^{-\text{aq}}$ ⁽²⁶⁾. Los valores que se obtienen - para soluciones de 4×10^{-5} , y a un pH 6 son de 6.1×10^{10} .

El espectro transitorio de absorción se observa en la - pulsación radiolítica, y en este estudio se presenta una inter- pretación.

Los valores para la reacción de Eu^{2+} con los oxidan- tes NO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , IO_3^- , BrO_3^- , O_2 , N_2O , H_2O_2 , y Cu^{2+} , se - dan también.

Las propiedades del espectro UV de quelatos de las tie- rras raras que se preparan con THD (2,2,6,6-tetrametil-3,5- Hep- tanediona) ⁽²⁷⁾. La fórmula general de quelato es de la forma $\text{M} - (\text{THD})_3$ para La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, y Lu. Todos los quelatos muestran una fuerte absorción en la banda 278-94m μ de la región del espectro, con valores de E máx. En el rango - de los 25,000-45,000. La transferencia de carga de los ligandos a los quelatos de las tierras raras, se postula como el origen - del espectro UV.

Los periodatos de algunos elementos del grupo III, tal como $\text{YH}_2\text{IO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{LaH}_2\text{IO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NdH}_2\text{IO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{EuH}_2\text{IO}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, se preparan de soluciones de nitratos de los metales de las tie- rras raras, y de la estructura estequiométrica del H_5IO_6 ⁽²⁸⁾. Los compuestos son insolubles en H_2O e hidróxidos alcalinos, y - son solubles en ácidos diluidos. El espectro se presenta en dos

bandas impresas a 1320, y 1470 cm^{-1} , y se atribuye este espectro a la deformación de las vibraciones I-O-H.

En la descomposición térmica se forman hidratos bajos, y los anhídridos de los periodatos son de la fórmula general MIO_5 , y se descomponen a $\approx 500^\circ$, también a esta temperatura se descomponen el I, O, y los óxidos de los metales correspondientes.

El $\text{ML}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, donde ($\text{M}=\text{Ce}$, y Nd ; $n=4$, y 3 ; $\text{HL}=\text{N}$ metilsalicilicilinedeimina). Esta se prepara por pulverización del $\text{MCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ con HL ⁽²⁹⁾; y el $\text{M}_2\text{L}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ donde ($\text{M}=\text{Nd}$, Sm , y Eu ; $N=4$ $\text{M}=\text{Lb}$, y Er ; $N=3$; y $\text{HL}^1=\text{N}$, N -Etilenbissalicilinedeimina, que se prepara por la pulverización del $\text{MCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, y HL^1 en EtOH .

El Eu , Sm , e Yb reaccionan con NH_3 líquido formando una coloración azul intenso en solución, llevándose a cabo una descomposición con la formación de una mezcla de diamidas, y triamidas de las tierras raras. ⁽³⁰⁾ El Yb reacciona con NH_4I , y esto nos ayuda para el estudio de la oxidación por el NH_4^+ , dándonos a conocer que en el radio de $\text{NH}_4\text{I}/\text{Yb}$, dos de los productos serán YbI_2 , y que si el NH_4I se presenta en exceso el Yb^{2+} se oxida a Yb^{3+} .

Los complejos de lantánidos son succindihidrazina son una nueva serie de complejos lantánidos con la composición $\text{LnL}_2\text{X}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ⁽³¹⁾; donde $\text{Ln}=\text{Ln}$, Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , e Yb ; $\text{X}=\text{Cl}$, NO_3 , ClO_4 ; $\text{L}=\text{Succindihidrazina}$, y $n=2$ para complejos de nitratos, y percloratos, y $n=4$ para complejos de cloruros.

Los sitios de coordinación de los ligandos son los átomos de N - de amidas secundarias según los revelan los datos.

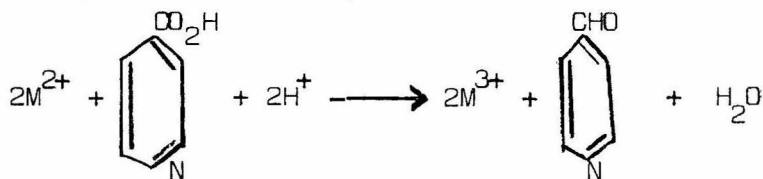
Las curvas diferenciales de dos miembros representativos muestran una descomposición de los complejos, y un Ist endotérmico, debido a la pérdida de una mol de H_2O .

El EuH_2 se prepara por reacción de los elementos a 300° (32). El $YbH_{2.6}$ se obtiene después del tratamiento térmico de Yb metálico 300° por una hora, y por la reacción con el H a una presión < 0.5 atm., y a temperatura ambiente. Se estudia la estabilidad térmica, y la actividad química (reacción con H_2O , y LiH), y se obtienen los parámetros reticulares. La gran actividad del EuH_2 en comparación con hidruros de los metales de transición de los grupos IV, y V se manifiesta en este estudio. El $LiEuH_3$ se forma por la reacción de EuH_2 con LiH.

Las pocas reacciones de piridincarboxilatos con iones metálicos de baja valencia en solución acuosa, involucran al anillo de piridina. (33)

La reducción de los grupos carboxílicos se efectúan en condiciones normales, y en solución acuosa acidificada con HCl, ó $HClO_4$, en una atmósfera de Ar.

El consumo de iones de Eu^{2+} aq durante la reacción con ácido isonicotínico, puede ser seguido con la adición en exceso de Fe III, y titulando el Fe II amperométricamente con Ce IV. - El espectro RMN del producto orgánico después de la reoxidación con aire, será idéntica a la del ácido isonicotínico. El exceso de ácido isonicotínico se determina volumétricamente con $KMnO_4$. La estequiometría correspondiente a la reacción es:



La formación de aldehído del ácido picolínico y Eu^{2+} - aq se observa a bajas concentraciones de iones H.

Esto muestra que el estudio del mecanismo de reducción de ligandos libres por iones metálicos es interesante, y de ayuda para entender los procesos de transferencia electrónica, -- cuando el ligando está unido a un ión metálico central.

Solubilidad del $\text{Eu II}^{(34)}$. La solubilidad del EuSO_4 a 25°C en H_2O es $C = 1.08 \times 10^{-4} \text{ M}$ en H_2SO_4 aq, y con la disminución del pH; la C= disminuye para un pH = 2-4, y permanece constante para un pH = 0-2.

El HCl aq, ó HClO_4 con disminución del pH la C= incrementa para un pH = 0.2, y permanece constante para un pH = 2-4.

En solución aq de NaCl concentrado el producto de solubilidad del EuSO_4 es $K_s = 6.45 \times 10^{-8}$, 3.17×10^{-8} , $1.15 \times 10^{-8} \text{ M}^2$, para una C= 5×10^{-2} , y 10^{-2} M , y la fuerza iónica cero se calcula por la ecuación de Debye-Hwckel.

La resistividad eléctrica del RFe_2Si_2 (R=Eu), investigado de $100\text{--}300^\circ \text{ K}$, esta resistividad aumenta con el incremento en la temperatura $^{(35)}$. La resistividad específica de los compuestos está en el mismo orden de magnitud de los siliciuros de las tierras raras tal como el RSi_2 .

Los granates de $(\text{EuY})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ tiene una estructura cúbica, y el origen de su estabilidad depende de una anisotropía uniaxial magnética (Ku) inducida, que decrece con la temperatura ($> 1200^\circ\text{C}$) $^{(36)}$.

Se observa que el recocido a alta temperatura de peli-

culas de granate, usualmente no tendrá un efecto favorable, para la producción de gránulos microscópicos, y que también resulta en una disminución significativa en las proporciones características de la red ($\Delta A = A_s - A_c$).

Las composiciones de las películas se determinan por análisis de microprueba electrónica, y de rayos-X.

CAPITULO V

ANALISIS

I.- EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO.

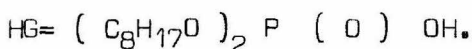
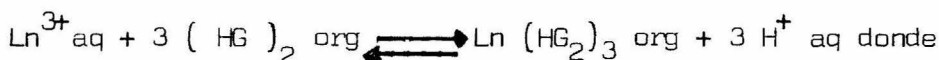
La extracción de Eu II con un derivado de oxina, tal como el 7-[α - (O-metoxycarbonilanilina)- Bencil]-8-quinolinol 0.1M (HL) en CHCl_3 y solución iónica acuosa, con una potencia motriz de 0.1;⁽³⁷⁾ Las constantes de extracción K_M , están expresadas como el logaritmo de K_m ; los valores de pH para el 50% de la extracción de los complejos estudiados por HL dentro de la fase orgánica serán: para EuL_2 -2HL 9.4, 6.7; EuL_3 15.3, - 6.1; ZnLa_2 5.7, 3.85; SrL -HL 22.6, 12.8; La extracción al 100% se obtiene a valores de pH ligeramente altos. Las extracciones se determinan con un método potenciométrico.

La distribución de Eu III, y Am III se mide en soluciones de bis (2 etilhexil) H fosfato en N-hexano, H_2O , perclorato y soluciones de percloratocitrato.⁽³⁸⁾

El pH óptimo para la separación de lantánidos trivalentes del Sr II, y Nb V es a un pH = 2-3 con la concentración de citrato en solución acuosa de 0.25 molar; la adición de ácido nitrilotriacético en la fase acuosa ayuda a la separación de Zr IV de los lantánidos trivalentes.

La extracción de Eu con el ácido DI (2 etilhexil) — fosfórico.⁽³⁹⁾ La distribución del diagrama de equilibrio del Eu en solución acuosa, y en fases orgánicas se describe usando soluciones 1.0 mol/1.0 mol_{sd} de $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ en N-heptano, y Eu, y HCl concentrado de 0.01-0.16 mol/1.00 sol. y ≤ 1.0 mol/1.0 sol.

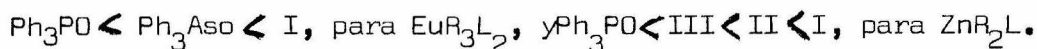
Los coeficientes de distribución ($D_{u\text{a}}$) disminuyen — con el incremento en los radios de ambos, y la concentración — del ácido clorhídrico concentrado inicial, y la concentración — del Eu en la fase acuosa van de acuerdo a la ecuación:



La extracción de Eu, y Zn por benzoiltrifluoroacetona-
(HR), en un medio acuoso de perclorato, y en solución de C_6H_6 ⁽⁴⁰⁾
La extracción se conduce en la presencia de ligandos neutrales,
tal como el Ph_3AsO , Ph_3PO , Ph_3As , As_3 , óxido de Tri-n octilfosfina
(I); metileno-bis-(óxido de difenilfosfina). (II); y etilen-
bis-óxido de difenilfosfina... (III).

Debido a la presencia de ligandos neutrales en la ex-
tracción, se lleva a cabo la formación de aductos, tal como el
 ZnK_2L para todos los ligandos excepto para el Ph_3AsO ; el EuR_3L
para $\text{L} = \text{II}$, y III ; el EuR_3L_2 para $\text{L} = \text{PhAs}_3$, Ph_3PO , y para I .
Se llevan a cabo extracciones en frío y en un pH bajo, y en pre-
sencia de ligandos L .

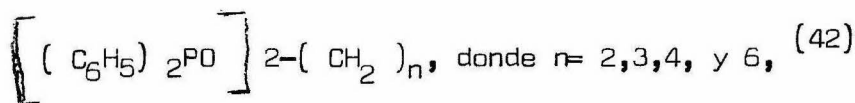
Las constantes de estabilidad de los aductos incremen-
tan en el orden:



Se investiga la extracción de las sales de Eu por me-
dio de la Aliquat-366 (tricaprilmetilnitrato de amonio). ⁽⁴¹⁾

En estudio, se da una pendiente que disminuye de $\log D$ (D = radios de distribución) en la extracción del par iónico de Hammett, y las constantes de estabilidad contra el logaritmo de la concentración del extractante para la anilina y sus derivados, y para C_6H_6 y sus derivados.

Se estudia la extracción de Eu de nitratos alcalinos fundidos a 160° por dióxidos de difosfina, tal como el



ANALISIS POR FLAMOMETRIA

Se determina el La, Eu, e Yb en minerales, usando una muestra de 0.5-3g, se disuelve en HF, y los residuos de fluoruros de las tierras raras se filtran, se calcinan, y se funden con $KOH-Na_2B_4O_7$ en una composición de 3:1, y a una temperatura de 500° (43). El fundido se extrae con H_2O , y el residuo de hidróxido se disuelve en HCl, se diluye la solución a 50 ml. con H_2O destilada, y se rocía dentro de una flama combinada de aire, y C_2H_2 . La intensidad de las bandas se miden en un espectrofotómetro. Para la determinación se usa el método de adiciones, y los límites de detección serán de 0.002% para el Eu, Yb, y 0.008% para La, con un error relativo de 5-20%.

ANALISIS POR CROMATOGRAFIA EN LA FASE VAPOR.

Los quelatos de las tierras raras con 1,1,1,2,2,3,3, - heptafluoruro-7, 7 dimetil-4, 6-heptanediona, y pivaloiltrifluoracetona (HPTA) son cromatografiados en la fase vapor.

La cromatografía de gases seguida por la extracción —

con disolventes, se aplica a la separación, y determinación de elementos de las tierras raras.

La extracción sinérgica de los iones de las tierras raras, se estudia usando - β -dicetonas, y compuestos orgánicos de fósforo.

La formación de aductos implica una alta extracción, - si estos aductos pueden ser eluidos se presenta un problema interesante en la cromatografía de gases de las tierras raras.

Se describe la cromatografía de gases de aductos de Eu III con HPTA, y Tri-N-butil fosfato (TBP), ó con HPTA, y el óxido de la tri-n-octilfosfina (TOPO). (44)

La separación de los lantánidos por intercambio iónico en papel cromatográfico SA-2, y con solventes de desenvolvimiento como amonio- α -hidroxi isobutirato (1), se lleva a cabo para el análisis de, productos de fisión, (45) tal como La, Ce, - Pr, Nd, Pm, y Sm, que se separan con (1) 0.28 M, y a un pH de 4.5; el Eu, Tb, é Y se separan con (1) 0.4M, y a un pH de 3.5; el uso de (1) 0.28 M, y a un pH de 4.5 permite la separación de grandes cantidades de lantánidos.

ANALISIS POR LUMINISCENCIA.

El Eu se determina por luminiscencia a 613 nm en suspensiones de complejo mezclados al 1:3:1 con Bz_2CH_2 , y Et_2NH - por excitación con luz ultravioleta de una lámpara de Hg, y a un pH = 9.2 (Buffer NH_3) (46) La intensidad es una función lineal de 10^{-11} - 10^{-5} M de Eu, y llega a su máximo después de - - 10 min; la irradiación UV, o la presencia de cantidades de 100- veces de La, Gd, Lu, ó Y, no afectan la medición.

La concentración mínima detectable de Eu en la presencia de 10^{-4} M de cloruros de La, Gd, Lu, ó Y, es de 3×10^{-12} M. - La sensibilidad de determinación del Eu_2O_3 en La, Gd, Lu, y óxidos de Y es de $3 \times 10^{-6}\%$; La desviación patrón relativa es $\leq 2.1\%$.

ANALISIS POR POLAROGRAFIA.

La formación de complejos entre el Eu, y el ácido dietilentriaminapentaacético.. I a diferente pH, y diferente concentración de ligandos, se estudia por polarografía del Eu II - con $1\text{-H}_5\text{L}$, formándose complejos del tipo de $\text{EuH}_4\text{L} + \text{EuH}_3\text{L}$, y EuL^{3-} (47) Se estudian también las constantes de estabilidad, y la estabilidad de los complejos de Eu con ..1, con ciclohexanodiaminatetraacetato, y etilendiaminatetraacetato, y se comparan con las estabilidades de complejos análogos de los metales alcalino térreos.

Se determina también el Eu en cristales de Eu mezclado con K-Y, y Na-Y binarios, o bien con molibdatos de Li-Y, o tungstenatos de Li-Y. (48)

Los tungstenatos son descompuestos por fusión con $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:1), el residuo es tratado con HNO_3 , seguido por precipitación de H_2WO_4 , que se separa por filtración, en seguida se lleva a cabo la polarografía común del Eu en el filtrado, y se mide con una solución buffer de acetato a un pH = 4.6, y a un $E_{1/2} = -0.75$, a 0.78 V vs. SCE .

Los molibdatos son disueltos en HCl, y el Y se enmascara con complexon (III), y el Mo IV con solución buffer en un medio amoniacal, y a un pH = 8-10, y un $E_{1/2} = -1.2\text{ V vs. SCE}$.

La desviación relativa promedio (standard) será de $\approx 4,6\%$ para la determinación de Eu en concentraciones de 10-150 μg (de 0.1-1.5% de Eu en 50-100 mg de muestra).

ANALISIS POR TITULACION POTENCIOMETRICA.

Las constantes de estabilidad para complejos de Eu, Nd, Gd, Ho, é Yb con 12 di, y tri peptidas, se determinan por titulación potenciométrica.⁽⁴⁹⁾

Los resultados se comparan con los valores teóricos, - de cálculos de interacción electrostática entre los Ln^{3+} , y los centros de carga de los ligandos.

La reducción de Eu^{3+} , a Eu^{2+} se estudia usando como indicador un alambre de Au en el electroskan-30, usando corriente directa invertida en el cronopotenciómetro, y en el voltámetro-cíclico.⁽⁵⁰⁾ El coeficiente de transferencia, y otros valores - constantes se calculan. La variación en los valores de las consta ntes es menor cuando se usa un electrodo de oro, salvo la forma ción de una superficie de óxido en el electrodo, no hay interferencia en la reducción del Eu^{3+} .

Usando las medidas de impedancia, se analizó la cinética de las reacciones del $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ en el electrodo de gota de - Hg en solución de KSCN 1.0 molar usando el método del complejo-planar.⁽⁵¹⁾ Debido a la formación considerable del complejo, se deriva una expresión para corregir esta influencia sobre la - - constante de velocidad aparente de la reacción del electrodo, - suponiendo que la reacción tiene lugar a través de los iones - que no forman complejo. Se calcularon los potenciales, y se usaron para aplicar las correcciones de Frumkin. Las concentracio- nes 0.5 mM de iones catiónicos trivalentes tienen un efecto con

siderable en las reacciones. Los datos indican un coeficiente de transferencia real de $\alpha = 0.61$, a partir del cual, se determinan las constantes de velocidad aparente a varios potenciales, y concentraciones de Eu. El valor real de la constante de velocidad es independiente del potencial. La cantidad de SCN^- específicamente absorbido depende grandemente del potencial, pero la adsorción aniónica específica no tiene influencia en la reacción de transferencia de carga del par Eu.

Los valores grandes de la constante de velocidad en KSCN se explican suponiendo que el plano de la reacción, está en un lugar dentro del plano externo de Hemholtz, ó que la reacción, toma la vía del complejo de Eu $(\text{SCN})_3$ y que los valores de la constante de velocidad son independientes del potencial.

Usando los datos de Anson sobre la reacción de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, y el nuevo método de corrección para la formación del complejo, muestra que la cantidad de aniones adsorbidos específicamente, no tienen influencia en la reacción de transferencia de carga.

Los valores termodinámicos de las constantes de estabilidad de los complejos de Eu III con 3 sulfoderivados de 1-nitroso-2 naftol en solución acuosa, y a 25°C , se toman y computan los datos potenciométricos (52) dando los resultados siguientes; con el ácido 1-nitroso-2-naftol-6-sulfónico como ligando será, $\text{Log } \beta_1^\circ (\text{EuL}^+) = 5.60$, $\text{Log } \beta_2^\circ (\text{EuL}_2^-) = 9.74$; con el ácido 1-nitroso-2-naftol-7-sulfónico como ligando tendremos que el $\text{Log } \beta_1^\circ (\text{EuL}^+) = 5.86$, $\text{Log } \beta_2^\circ (\text{EuL}_2^-) = 9.98$; y el ácido 1-nitroso-2-naftol-3, 6-disulfónico (nitroso-R-ácido) como ligando, $\text{Log } \beta_1^\circ (\text{EuL}^+) = 6.76$, $\text{Log } \beta_2^\circ (\text{EuL}_2^{-3}) = 9.84$.

Las constantes calculadas usando el método de Koutcky-

(1953), y de Roudles (1959) se reportan para Eu^{3+} de 0.05 a 1.0 M en solución acuosa de Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , y OAc^- . (53)

Las constantes decrecen con el incremento en la concentración de iones de Eu^{3+} , excepto en el anión SO_4^{2-} , porque muestra efectos reversibles. De la adición de 25, 50, y 75% de MeOH da como resultado un cambio inicial, seguido por un cambio a positivo.

El $E_{1/2}$ (potencial medio de onda) con incremento en la concentración de Me OH para Cl^- , y ClO_4^- da un cambio en la negatividad del potencial medio de onda para las soluciones conteniendo iones OAc^- . Este cambio en la negatividad se atribuye a la formación de complejos en medio OAc^- , a las soluciones, y al apareamiento de iones en soluciones de Cl^- , y ClO_4^- .

METODO DE PARTICION.

Las constantes de equilibrio para Am III en la interacción con lactato piruvato, y el de α -alaninato biiónico, se presenta, y comparan con las de Eu III , a una temperatura de 25°C , (54) y en un medio iónico de NaClO_4 usando métodos de partición.

Las constantes se comparan con valores previamente reportados, así como con los cambios de energía libre en el Eu III en la reacción con ligandos.

El espectro de absorción electrónico de los complejos-moleculares de Eu con aniones de EDTA , (55) y ácido ciclohexanedioninatetraacetatos, revela la presencia de un equilibrio de dos complejos 1:1, la concentración depende de cambios en la temperatura, y los complejos tienen diferentes números de moles

de H_2O , y diferente número de aniones, la ΔH , y la ΔS de formación se toman en cuenta.

POR EMISION ESPECTROMETRICA.

La determinación por emisión espectrométrica de hue-
llas de los elementos de las tierras raras en Eu_2O_3 .⁽⁵⁶⁾ Se deter-
minan en una atmósfera de Ar-O en una composición de 4:1 en un-
arco eléctrico, para reducir la intensidad del espectro de ban-
da del CN , y obtener así una alta sensibilidad por la excita-
ción del aire. La adición de 50% de $CsCl$ de 1:9 con grafito, -
cataliza la reacción causando un incremento en la evaporación.

De los ejemplos, y del número de átomos en el arco se-
cuantifica una distribución uniforme de átomos, y iones que -
existen en los ejes de descarga, donde los límites de detección
son de 3-II partes por millón, y la desviación relativa será de
4.7-13.2%.

Las fuerzas de oscilación y las probabilidades de tran-
sición determinan para todas las 35 líneas espectrales de Eu I-
con un error de 10-15% en unas líneas, y en otras de un 25%.

La intensidad relativa de las líneas espectrales a -
2379.65, 2375.31, y 2372.85 $\text{\AA}$, y con una transición $4f^7 6s^7 8s^0$
 $1/2 - 4f^7 5d 6p^0 p 9/2, 7/2, 5/2$. 10:8.2:5.8.⁽⁵⁷⁾

Se investiga el espectro del emisión de rayos -X $N_{4,5}$
(4d), para Pr, Nd, Sm, y Eu.⁽⁵⁸⁾ En las partes bajas de ener-
gía del espectro se observa la línea de emisión interna de -
($N_{4,5} - O_{2,3}$).

Gran parte de la intensidad del espectro de emisión -

del $(N_{4,5}, 4d)$ se forma con el aumento en la ionización de los electrones 4d.

PULSACION RADIOLITICA.

En la reacción del Eu II, Sm II, é Yb II con complejos de pentaamina de Co III, y Ru III, se llevan a cabo medidas cinéticas, usando la técnica de pulsación radiolítica.⁽⁵⁹⁾

Los resultados dan a conocer que el orden de reactividad es Sm II > Yb II > Eu II, este orden está directamente relacionado con el potencial de electrodo E° de los iones divalentes.

Los resultados de reactividad se examinan, para obtener una base cinética en la diferenciación de mecanismo de transferencia electrónica de esfera interior, o de esfera exterior.

Las reacciones de los 3 iones lantánidos divalentes con la hexamina, y la etilendiamina de Co III se lleva a cabo con la misma técnica.

Las reacciones de los 3 iones lantánidos divalentes con el complejo de pentaamina de Co III se lleva a cabo por un mecanismo de esfera-interior predominantemente.

La cinética de deposición del Eu (100-500 mg como óxido), y de impurezas de tierras raras de valor de 5×10^{-5} -0.9% en un cátodo de Hg, y en un medio de citrato-acetato se estudia usando radioisótopos.⁽⁶⁰⁾ La cantidad de trazas de impurezas de tierras raras que se separa incluyendo al Sm, con la relación de Eu/ citrato de 1:6 habrá un coeficiente de enriquecimiento -

de 100. La preconcentración de impurezas incrementa la sensibilidad de la determinación en la espectrometría de emisión en valores > 1 . El La, Ce, Pr, Nd, Sm, y Gd con valores de 10^{-3} — $10^{-5}\%$ en Eu_2O_3 pueden ser determinados por espectrometría de — emisión.

El método para la separación de radioisótopos del Eu — tal como ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu , se basa en la preparación de oxalatos e hidróxidos de las tierras raras, con las separaciones — subsecuentes del Ce IV con el iodato. El La sirve como vehículo para la obtención de radioisótopos del Eu. ⁽⁶¹⁾

Se usa una espectrometría de rayos- γ de chispa para la determinación de los radioisótopos del Eu, con una precisión de 15-20% por aproximadamente 60 min.

Los límites de sensibilidad para los radioisótopos del Eu son los siguientes:

Para el $^{152}\text{Eu} = 2 \times 10^{-11}$, $^{154}\text{Eu} = 8 \times 10^{-11}$, y para el — $^{154}\text{Eu} = 10^{-10}\text{Ci}$ respectivamente. Los campos radioquímicos serán de 50-70%.

Se determinan las propiedades de los iones divalentes — de Sm, Eu, Tm, Yb, y iones tetravalentes de Pr en soluciones — acuosas, resultado de una pulsación radiolítica. ⁽⁶²⁾

Se determinan también las absorvancias molares de los — elementos de las tierras raras en soluciones acuosas del Eu^{2+} a un pH = 2, Yb^{2+} a un pH = 2, Sm^{2+} a un pH = 3-6, Tm^{2+} a un pH = 3-6 y Pr^{4+} a un pH = 3-5.

Se determinan los valores constantes de las reacciones

iónicas de iones de las tierras raras en solución acuosa con OH^- , O_2 , NO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , H_2O_2 , y BrO_3^- .

ACTIVACION NEUTRONICA.

Se utilizan el análisis de activación neutrónica, y la espectrometría de emisión o métodos de luminiscencia, para la determinación de pequeñas cantidades de Eu. ⁽⁶³⁾

Poluektov desarrolla un método para la determinación del Eu en minerales, y productos que contienen tierras raras.

Los factores que influyen en este estudio son:

1.- Eficiencia de la extracción, y la reextracción del Eu.

2.- Efecto del pH en la extracción.

3.- Selectividad de la extracción.

El procedimiento de separación da la posibilidad de la medición del Eu con el reactivo Arsenazo III en la presencia de 3-4 veces más en contenido de otras tierras raras. Este método es adecuado para análisis aproximados, y para muestras de contenido extremadamente bajo del Eu.

Para la determinación del Eu se utilizan 3 métodos:

1.- Determinación con Arsenazo III.

2.- Con O -fenantrolina, más novatofano.

3.- Con SrCl -NaCl fundido.

La evaluación de los 3 métodos desarrollados nos dice que las ventajas para los 3 métodos son comunes, y que nos dan la posibilidad de analizar muestras con diferentes contenidos de Eu.

El Eu, Sm, Ce, y La en partes por millón se determinan en muestras de ≈ 10 mg, de muestras lunares, de basaltos de BCR-1, y granito G-2 por, activación neutrónica ⁽⁶⁴⁾ en un flujo neutrónico termal de 2×10^{13} a $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ por un tiempo de ≈ 12 horas; después de ≈ 10 horas, las muestras irradiadas se disuelven en HF - HClO₄ en la composición de 2:1, la solución se evapora a sequedad, y los residuos se disuelven en HCl 2N, y los isótopos se separan por cromatografía en columnas de intercambio catiónico, conteniendo la 1ª, y 2ª columnas un 0.4 M, y 0.3 M de ácido α - hidroxibutírico, resp.

Se utiliza un método de referencia interna para la determinación de La, Ce, y Eu en la arena de monacita por análisis de activación neutrónica, usando Au como la muestra interna promedio ⁽⁶⁵⁾ que se irradia por 12 horas en un flujo termal de 2×10^{12} neutrones/cm²/Seg. Para determinaciones de La ≥ 0.11 , Ce ≥ 2.3 y Eu $\geq 9.7 - 10 \mu\text{g}$, con un error relativo de ± 3 , ± 3 , y ± 2 %.

Se presenta una poderosa técnica nueva de correlación que se basa en la teoría, y resultados experimentales de espectroscopía atómica, ⁽⁶⁶⁾ que es generalmente aplicable en varias correlaciones de varias propiedades físicas, y químicas, tal como son los potenciales de oxidación, energías de las bandas de absorción de la primera transferencia electrónica, y energías -

de las primeras bandas de absorción $f \rightarrow d$ de compuestos y complejos de las series de los lantánidos, y actínidos.

En la literatura se encuentran datos suficientes para hacer una prueba de la validez general de la teoría, y así calcular estas propiedades para los miembros de estas series. Los más importantes resultados nuevos de este trabajo, son la determinación, o verificación de los siguientes potenciales de oxidación: $\text{Eu (II - III)} = 0.35$, $\text{Sm (II-III)} = 1.55$, todos están en unidades Volt, relativo al potencial standard del electrodo normal del H.

Uso de las tierras raras como huella en estuarios.⁽⁶⁷⁾
El flujo hidráulico, y los sólidos suspendidos contenidos en estuarios, pueden ser determinados con el uso de una técnica que se basa en la adición de elementos de las tierras raras no radioactivos, seguido por un análisis de activación neutrónica.

El método tiene una sensibilidad de 1, y 20 μg de Eu, y La, respectivamente, y es adecuado para medir la concentración del Eu, y La en turbinas de H_2O ; hasta un máximo de 6 elementos de las tierras raras pueden ser buscados por este método.

La acumulación de material radioactivo en las redes de pesca, se estudia en base a resultados de absorción, y desorción de ^{155}Eu libre en el agua de mar.⁽⁶⁸⁾

Se construyó un modelo experimental en base a que solamente unas especies radioactivas de un elemento existente en el agua de mar, y que además en la red se forman dos estados de absorción.

La desorción nos muestra la rapidez, y la lentitud de-

separación de fracciones en la red.

Los factores de concentración de ^{155}Eu entre la red, - y el agua de mar, muestran valores grandes, que sugieren la importancia de tomar en cuenta, y proteger las redes de pesca de la radiación externa, para la seguridad de la mano de obra pesquera.

Determinación de impurezas en los óxidos de Ytrio, por análisis de activación neutrónica.⁽⁶⁹⁾ El $\text{Bu}_2\text{H P O}_4$ se usa para separar las impurezas de las tierras raras, después del análisis por activación neutrónica llevado a cabo en el óxido de - - Ytrio. En la fase orgánica se separa el Yb, y el Lu con la adición de $\text{Bu}_2\text{H P O}_4$ 0.5 M, mezclado con HNO_3 2 N; la fase acuosa se trata con KBrO_3 , mezclado con HNO_3 10 N, y $\text{Bu}_2\text{H P O}_4$ 0.5 M, -- llevándose a cabo la precipitación del Ce. El Eu se separa de - la fase acuosa sobrante, en compañía del Gd, y Tb, amalgamando con Na, para ser determinados simultáneamente en la fase acuosa.

Las tierras raras se determinan por análisis de activación neutrónica, sin la necesidad de la separación química ⁽⁷⁰⁾ por la irradiación de ≈ 15 mg de muestra en un flujo térmico - neutrónico de 1.8×10^{12} neutrones/cm² seg. por 30 min. Los rayos -X, y los rayos- γ en el rango de < 20 -2048 KeV, se miden con un detector planar de Ge (Li), con una resolución de 3 KeV a 1.33 MeV, junto con un analizador Channel.

El espectro se toma, 2,7,24,48, y 216 horas después, - y al fin de la irradiación.

Los límites de detección libres de interferencia son:-
La = 0.2, Ce = 3.0, Nd = 2.6, Sm = 0.2, Eu = 0.03, Gd = 3.0, - -
Lb = 6, Dy = 0.0003, Ho = 0.002, Er = 0.06, Yb = 0.7, Lu = 0.2 μ g.

La distribución de Eu, Dy, Ho, Er, Yb, y Lu en 8 meteoritos condriticos, se determinan por análisis de activación neutrónica, seguido por la separación electroforética en alto voltaje,⁽⁷¹⁾ y autoradiogramas de muestras de soluciones que se -- irradian durante 7 horas en un flujo neutrónico de 10^{13} neutrones/cm²-seg; las tierras raras se aíslan por precipitación con OH⁻ y F⁻, y extraídas después por solventes como Et₂O, y con ácido bis(2-etilhexilfosfórico) por electroforesis en Cellogel — Strips de 3-3.5 K.V.

CAPITULO VI

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR Y GENERALIDADES.

INTRODUCCION

Los reactivos de cambio han obtenido un gran desarrollo, siendo en la actualidad indispensables para el conocimiento y comportamiento de las estructuras moleculares.

Los reactivos de cambio son usados, para conocer su conducta frente a moléculas orgánicas en forma de mezcla, y se descubrió que este tipo de reactivos variaba las señales en el espectro RMN dando a conocer la tipología y estructura molecular más clara y precisa del compuesto investigado en el espectro.

El incremento en la aplicación y uso de estos reactivos de cambio, se atribuye al amplio campo de aplicación en RMN, para investigación de las propiedades químicas, estereoquímicas, movimientos moleculares, parámetros, etc. Debido a estas aplicaciones estos reactivos están encaminados al perfecto conocimiento y mejor aprovechamiento tanto en la industria como en la investigación.

La adición de estos reactivos de cambio, promueve la formación de un complejo, en el cual la función del Eu es mostrar un corrimiento en el espectro RMN que define: La intensidad de interacción, estructura, y lo que es más importante, el comportamiento molecular, posición, y distancias interatómicas.

Comportamiento de compuestos orgánicos, al ser adicio-

nado el reactivo de cambio, para promover la formación de un — complejo, el cual se registra en el espectro RMN con todas sus características funcionales.

Los reactivos de cambio como $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, y $\text{Eu}(\text{fod})_3$ se usan en RMN porque producen cambios en campos bajos de energía—obteniéndose un mínimo en el valor del ensanchamiento de la línea del espectro (72).

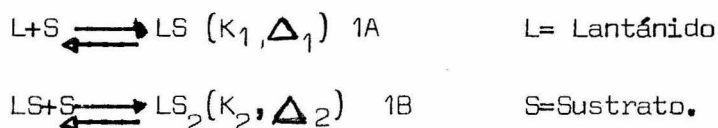
Otros lantánidos como el $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ se usan en RMN porque produce cambios en campos altos de energía, este resuelve — espectros de complejos aromáticos que sólo se resuelven parcialmente por análogos del Eu.

El $\text{Eu}(\text{fod})_3$ tiene gran solubilidad en solventes orgánicos como CCl_4 .

Aplicación y estudio de los reactivos de cambio químico:

- 1.— El uso de los reactivos de cambio lantánidos sirven para ayuda en el análisis espectral, por medio de la producción de espectros de primer orden.
- 2.— La correlación de cambios inducidos por lantánidos, observación, y cálculo de estructura molecular.
- 3.— Los mecanismos de interacción entre los reactivos de cambio lantánidos y las bases de Lewis (sustratos).
- 4.— La extracción de constantes de apareamiento (la — más importante).

Fue descubierto recientemente que los mecanismos de interacción de acuerdo con la variación de cambios inducidos por lantánidos con concentraciones variables de reactivos, se lleva a cabo por medio de un modelo de equilibrio en dos pasos como sigue:



Se denotan por medio de este modelo de equilibrio, 4 - parámetros, 2 constantes de equilibrio, y 2 incrementos limitando el cambio inducido por el lantánido.

Las constantes de equilibrio dan información directa - del apareamiento del reactivo de cambio lantánido al sustrato.

Los parámetros son los límites incrementales del cambio inducido por el lantánido, es decir son las determinantes - de las funciones intrínsecas de los complejos puros, y son totalmente independientes de la concentración de los reactivos, - y son el indicador directo de la naturaleza del cambio inducido por el lantánido y de la geometría del sustrato.

Estos cambios intrínsecos nos muestran en el modelo de equilibrio en dos pasos que las especies predominantes son las - de LS_2 .

El límite paramétrico Δ_2 se obtiene directamente en - la región de baja densidad.

El límite paramétrico de las especies $LS (\Delta_1)$ solo

se obtienen en algunas medidas pero no fácilmente.

Resultados del análisis para la resonancia metil y metileno.

1.- Para los protones en C-3, y C-5 ciclohexil hay una diferencia notable para protones axiales y ecuatoriales con el cambio inducido por el lantánido. Los grupos protónicos ecuatoriales experimentan cambios pequeños en su conformación axial - como lo indica su valor de Δ_2 .

2.- En los protones metileno C-2 y C-6 con protones - ecuatoriales experimenta grandes cambios inducidos por lantánidos con la pareja axial.

El cambio inducido por el lantánido produce cambios en la estructura molecular y las distancias moleculares, dando así factores visibles en el espectro de RMN para el conocimiento de estructura cristalina, simetría y lugares de substitución, así como las distorsiones estructurales al agregar el reactivo de - cambio químico.

COMPORTAMIENTO DE GRUPOS FUNCIONALES CON LA ADICION DEL REACTIVO DE CAMBIO.

1.- En amidas secundarias: El espectro PMR de Ac NH Me. (1), Ph NH Ac. (2), y fenacetina.. (3) en CD CL₃ muestra - un pico característico en la presencia del reactivo de cambio. (73)
El radio molar (Eu)/(S) es >0.1 , el uso de Eu (fod) en .. - (1), (2), y ..(3) muestran grandes cambios inducidos para - (Eu)/(S) = 1.

Por la baja solubilidad de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ para valores de $(\text{Eu})/(\text{S}) > 0.5$ no se realizan cambios, pero para valores de $(\text{Eu})/(\text{S}) = 0.5$ los porcentajes molares de los componentes menores sí se captan.

2.- En fosforilos y lugares de amidas: En pesticidas - de fósforo como el O,O-dietil-S-(N,N-dimetilcarboilmetil) fosforotiolato I, y O,O-dietil-S-(N,N-dimetilcarboilmetil) fosforditiotolato II, y compuestos relacionados conteniendo amida, fosforil, y tiofosforil.⁽⁷⁴⁾

En I conteniendo grupos fosforil, y amida, el reactivo de cambio de Eu, coordina primariamente al grupo fosforil.

En II conteniendo grupos tiofosforil y amida, el Eu - coordina primariamente con el grupo amida.

Los resultados se expresan en términos de efectos estéricos.

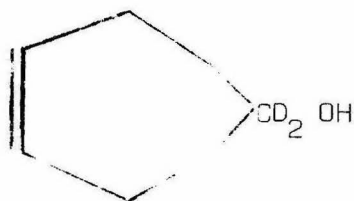
3.- En la rotación restringida de aminas IV, asignación de resonancia en amidas terciarias y tiamidas.⁽⁷⁵⁾

El O-Cl-N, N- dibencilbenzamida I en tetracloruro a baja temperatura con $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, incrementa la diferencia entre el N-sustituyente anti y Syn para el oxígeno del carbonilo, - - siendo el cambio inducido del grupo Syn grande en comparación - al anti ; La conformación más estable de 1, tiene 2 grupos NCH_2 con protones magnéticamente no equivalentes.

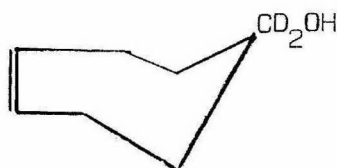
El grupo Syn CH_2 tiene un protón, por ser paralelo y - coplanar con el grupo carbonilo.

4.- El cicloheptano carbinol I y II se define usando Eu

(dpm) 3 tanto su deformación como sus características conformacionales. La conformación II es la más aceptable. (76)



I



II

5.- En alcoholes policiclicos como 3- nortricciclanoles, y la estereoisoméricas cis y trans de 1-metil 3 nortricciclanoles que con Eu (dpm)₃ experimenta cambios en el espectro RMN- que son medidos. (77)

6.- En 1, 3, 6- trimetil-3-(metoxycarbonil) biciclo - (4.1.0.). La conformación y configuración de los isómeros se de termina con Eu (dpm)₃.

Los isómeros difieren solo en su disposición axial o - ecuatorial, de los grupos CO_2Me , las constantes de apareamiento se determinan por el isómero axial.

7.- En isómeros O, P en un surfactante no iónico, alquil fenol etoxilato con Eu (dpm)₃. (78)

(79) Una mezcla no iónica de octil fenol con adición de óxido de etileno en poca cantidad, contendrá otros isómeros en adición de P-1, 1, 3,3- tetrametilbutil substituido con el surfactante etoxilato,

Los isómeros son aislados en columna de secado y se hace la cromatografía en líquido, posteriormente se analizan en -cromatografía gaseosa, y de capa fina.

El mono-etoxilato O-alquil, P-alquil, y O, P dialquil-se identifican en el espectro RMN.

El espectro de O-alquil tiene grandes cambios al for-marse el complejo, mientras que el P-alquil se afecta solo ligeramente.

8.- En alcoholes policíclicos como 2- norbornanols y -dehidronorbornanols con el reactivo de cambio se producen cam-bios que se miden en el espectro RMN.⁽⁸⁰⁾

Se encuentra una relación lineal biunivoca para el cambio relativo de protón y $\frac{1}{R^2}$; de donde R = distancia del átomo-de oxígeno al protón.

9.- En poli (glicol dimetil eteres). Los complejos 1:1 de $(CM_{e3} (CO)_2 CH) Eu$ y $Me-(OCH_2CH_2O)_n$ donde Me ($n= 1-6$)⁽⁸¹⁾

Se obtiene un radio del cambio protónico específico, -usando el radio del Eu que no es constante.

El contacto de Fermi y los mecanismos dipolares son involucrados.

El espectro RMN presenta el rápido intercambio intramolecular ocurrido entre los grupos OCH_2CH_2O y el reactivo de cambio.

10.- RMN de un protón aromático que no cambia en la -

adición del reactivo de cambio.⁽⁸²⁾

Las señales M⁻ y P-H en RMN de cis -4 - tert-butil-1 - fenil ciclohexanol en CCl₄ no tiene ningún cambio.

11.- En α -fenil - α , N dimetil nitrones.⁽⁸³⁾

La configuración de (E) - α -fenil (1) y (E) - α P-talil- α , N-dimetil nitrona (11) con Eu (CO CMe₃)₃ y como solvente C₆H₆ se forma el complejo y se verifican cambios químicos inducidos.

12.- En los isómeros cis y trans de I-ciclohexil-2 --- fenilazetidín-3-O1 con Eu (dpm)₃ se identifican los cambios - en el espectro RMN a (100 MHz)⁽⁸⁴⁾

La señal del protón en el C-2 del isómero trans cambia más fuertemente que el cis.

La señal de los protones fenil del isómero cis cambia también fuertemente, y la señal del protón hidroxí tiene un cambio seguido por el protón metinocarbínol. El Eu coordina al hidroxí (O) preferentemente que al anillo de (N).

13.- En soluciones de ácido fosfonopropiónico tri-Et - ester (1) en CCl₄⁽⁸⁵⁾. Se miden los cambios paramagnéticos inducidos por complejos hidratados de Eu y β - dicetonas fluoradas.

Los cambios químicos para protones cercanos al grupo - PO y al grupo CO de (1) serán diferentes y dependerán de la concentración de los radios molares del complejo hidratado de -

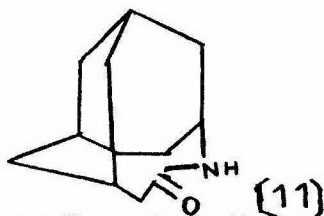
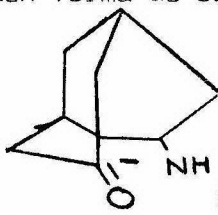
Eu y de (1).

Para radios de 0-0.5 solo los protones cercanos al grupo PO cambian; (1) será coordinado por Eu sólo a través del grupo PO en estas condiciones.

14.- En cetonas cíclicas, y comparando los reactivos de cambio Eu (dpm)₃⁽⁸⁶⁾. Los resultados se discuten en términos de geometría molecular, pero para cambios de reactivos paramagnéticos, los cambios inducidos están en función del radio molar, de la concentración y temperatura.

15.- En 4-azahomoadamantanon-5-1...(1), y 4-aza-1, Ibis homoadamantanon-5-1 .. (11) tiene como resultado la formación de complejos entre el átomo de Eu, y O de I y II.⁽⁸⁷⁾

Los anillos lactónicos desarrollados y los de ciclohexano tienen forma de silla.



16.- En derivados de adamantano I se describe un cambio de reacción para 2-alkil-2- adamantanol, y el correspondiente 2-alkil adamantano.⁽⁸⁸⁾ Sólo en 2-butil-2-adamantanol es donde los protones Me cambian a campos de alta energía.

17.- En el copolímero 1, 3-dioxolano-trioxano con Eu (dpm)₃ causa cambios en el espectro RMN y facilita la determinación de la microestructura, y la secuencia monomérica del copolímero.⁽⁸⁹⁾ El Eu coordina el par electrónico rico y el centro-

paramagnético del copolímero de carácter heteroatómico. Los segmentos formales del copolímero como el de etilénóxico no son — sensitivos.

Se discuten los cambios en el espectro de dioxolano monomérico y los homopolímeros resultantes.

18.- En la determinación de posiciones de substitución de deuterio en derivados bornanes de α - pineno. ⁽⁹⁰⁾

La posición de deuteración se determina para productos de α -pineno con B_2O_3 , Ac_2O , y $Ac OD$, por comparación en el espectro RMN a 100 MHz de los compuestos deuterados con Eu (dpm)₃.

Borneol, canfor, y 10-hidroxicanfor son deuterados sólo en la posición 6-endo. También se obtienen isoborneoles monodeuterados en C-8, C-10, C-9, y C-6- endo. 37:29;24:10.

19.- En poli (metilvinileter)..1 se usa Eu (dpm)₃..II- A diferentes radios de ..I y ..II hay cambios en el espectro — RMN en la secuencia $CH > CH > OCH_3$. ⁽⁹¹⁾

La resolución de los 3 picos de protones del grupo metoxi en isotáctico (I), heterotáctico (H), y sindiotáctico (S)— se prepara para agregar Eu (dpm)₃ produciendo cambios en los — campos para CH y OCH_3 , con interferencia de protones metinil — (1).

20.- En aminas primarias, secundarias, y terciarias. — Los cambios producidos al agregar Eu (dpm)₃ se discuten en términos de basicidad, y requerimientos estéricos de las aminas. ⁽⁹²⁾

Las aminas primarias tienen cambios grandes pero no —

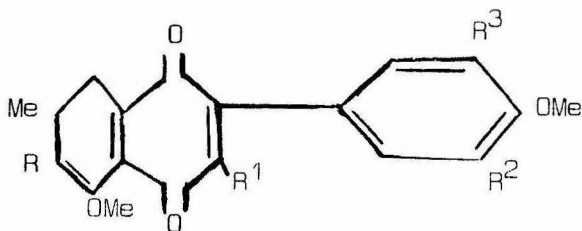
con tendencia particular, mientras que las secundarias tienen un cambio paralelo pronunciado, con la disminución del impedimento estérico.

Las terciarias tienen cambios ligeros.

21.- En compuestos de flavona ($R^1=R^2=R^3=H$)..1, $R=OMe$ ó H ; $R=H$; $R^1=R^3=OMe$; $R^2=OMe$ ó H , y 5-metilato bis flavona.

Cambia totalmente la señal del protón en C-6 más que la de los protones C-8 en la adición de $Eu(dpm)_3$.⁽⁹³⁾

Ejemplo: Los protones C-6 de ..1 tienen un valor $S = -6.32$ mientras que los C-8 tienen un valor $S = 1.56$.



(1)

22.- En las oximas con $Eu(dpm)_3$ la forma syn cambia más frecuentemente que la forma anti.⁽⁹⁴⁾

La distancia protón-O es el factor predominante que influencia los cambios; el cambio gráfico log-log del cambio contra la distancia lineal $H \dots O$ tiene una pendiente de -2.3 .

El isómero predominante obtenido por oximación de Me - vinyl cetona u óxido de mesitil, es el isómero trans-S-anti-tietilénico.

La oxima 3-metil-ciclopentanona es un isómero antiético.

23.- En estructuras derivadas de lípidos como metil re cinoleato .. 1, y metil 12 hidroxistearato .. II con Eu (fod)₃ (95)

Se obtienen señales en el espectro RMN de protones individuales, y asignados para todos los protones en ..1, excepto sobre los C-5, C-6, y C-7.

La información obtenida para ..II es menos específica, pero se observan señales para todos los protones en .. II.

24.- En piridina, y en derivados de 2-Me, 3-Me, 2,3-di Me, 2,5-diMe, en piridazina, pirimidina, pirazina, quinolina, — isoquinolina, 1, 6-, 1,7-, y 1,8-naptiridina, cinnolina, ptolazina, quinoxolina, quinoxalina, 1,4,5-, y 1,4,6-triazonaftaleno, peteridina, acridina, fenontridina, y 1, 10-fenantrolina, — en soluciones molares de Eu (dpm)₃ de 0.1, 0.3, y 0.5 respectivamente. (96)

La diferencia de estos heterócidos se discute en términos de relaciones estéricas entre heterócidos y complejos.

El término $3 \cos \theta$ se presenta en la expresión para — cambios de pseudocontacto de mucha importancia.

El orden de basicidad de estos heterócidos se mide por sus valores de K_a , y no puede ser usado para predecir el orden de los cambios químicos inducidos por Eu (dpm)₃.

25.- En N-alquilidenanilinas...II con Eu (dpm)₃...1, — los efectos estéricos de los complejos de..I con ..II, teniendo

..II una estructura de $\text{RRC: NPh.}^{(97)}$

Los protones de metil anti para el anillo fenil en..II (R: R' = Me) tiene cambios inducidos producidos por el Eu.

26.- En meliacinas (limonoides) con Eu (dpm)₃⁽⁹⁸⁾. Las señales de 9 meliacinas en el espectro RMN, al ser agregado el reactivo de cambio, cambia sus señales, y además cambia también los campos- bajos de energía. Pero con 3-diacetilquivorin I se producen cambios de energía en campos altos y bajos.

27.- Cambios paramagnéticos en testosterona (T), y - 17- α metil testosterona (MT) por la adición de dipiridina con Eu (dpm)₃.

Los cambios paramagnéticos contra distancias Eu-este- roide H en una gráfica logarítmica son las bases de una técnica de análisis gráfico, porque es sensitiva a la concentración molar.⁽⁹⁹⁾

Los cambios paramagnéticos inducidos en esteroides se deben al cambio de pseudocontacto.

Las contribuciones de cambio cerca de lugares de coordinación, pueden ser separados de los cambios de pseudocontacto, por este método gráfico.

REACTIVIDAD, PROPIEDADES, PREPARACION, Y USOS DE LOS REACTIVOS- DE CAMBIO QUIMICO.

Los estudios inter é intramoleculares de los sitios de coordinación de los reactivos de cambio químico en RMN, como el tris (dpm) Eu III nos indican que el orden de coordinación preferido es éteres > tioéteres > cetonas $\cong$ ésteres; este orden no se altera sin saturación.⁽¹⁰⁰⁾ Los ésteres coordinan a los - valores de carbonilo un poco más que el O del éter; la coordinación bidentada no es importante. El THF es 8 veces más efectivo que la acetona en coordinación con el complejo de Eu. Cuando el O del éter forma parte de un anillo aromático (como en furano), la coordinación con el reactivo de cambio es muy débil.

Hay dos caminos a tomar:

1.- En moléculas monofuncionales con cantidad limitada de reactivo de cambio, con la forma intermolecular.

2.- En moléculas difuncionales, de forma intramolecular.

Los dos métodos competitivos son efectivos, y establecen que el orden de coordinación preferido es el de éteres > tioéteres > cetonas $\cong$ ésteres.

Referencias tomadas de:

4.- J. Amer. Chem. Soc., 92, 5734, 5737 (1970).

7.- Chem. Commun., 1506 (1970).

El espectro cromatográfico RMN se define como la sepa-

ración y clarificación de las bandas espectrales de un compuesto o una mezcla, por la interacción específica de uno o más medios, con una solución de especies paramagnéticas coordinadas - no saturadas que actúan como ácido de Lewis.⁽¹⁰¹⁾

La adición de ciertos complejos lantánidos de THD ó FOD promueven grandes cambios en el espectro RMN.

Los complejos de FOD con el Eu III, y Pr III son superiores a los de THD por ser más solubles en solventes orgánicos, y estos a su vez son superiores a los ácidos de Lewis; el Eu - $(FOD)_3$ forma complejos con bases pobres de Lewis, tal como el Ba_2O .

El Eu $(FOD)_3$ se usa para determinar la estructura de - muchos líquidos cristalinos, y puede haber una separación de espectro de mezclas isoméricas que no son separables por cromatografía.

La aceptabilidad de los iones de Eu III, y Pr III está ligada a su corto tiempo de relajación electrónica spin-red.

El cambio paramagnético es esencialmente lineal, con - el radio de Eu $(FOD)_3$.

Los cambios paramagnéticos de campo-alto inducidos por el reactivo de cambio tris $(2,2,6,6\text{-tetrametilheptanedionato})\text{-Pr}$ en el espectro RMN de ^{13}C de borneol se usa en una asignación total de trazas de ^{13}C en borneol.⁽¹⁰²⁾

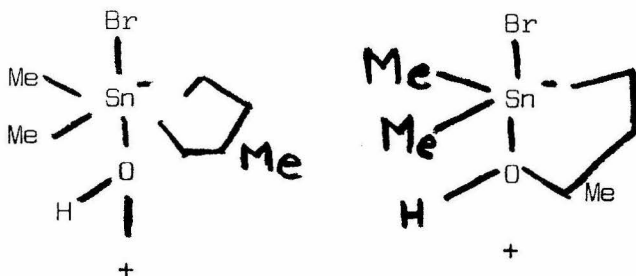
Las asignaciones prueban con valores calculados en base a una interacción de pseudocontacto este estudio. Los cambios inducidos a campos-bajos por el compuesto de Eu³⁺ se diri-

ge a las mismas asignaciones. Los compuestos de Tb^{3+} con cambios inducidos muy grandes en campo-alto, causan también ensanchamiento en las bandas.

El Pr: Eu, y Tb:Eu tienen radios de cambio (valores absolutos) que son respectivamente 1.8, y 8.6.

Las resonancias del colesterol ^{13}C son cambiadas a campos bajos de energía en la adición del reactivo de cambio Eu $-(dpm)_3$ ⁽¹⁰³⁾. Los cambios son grandes para el carbinol-C, y es nulo con la distancia del sitio de coordinación. Los resultados confirman las asignaciones teóricas predichas para la resonancia del ^{13}C de colesterol.

El $PhMe_2SnCH_2CH_2CH(Me)OH$..I, se prepara por la adición de $PhMe_2SnH$ a dos grupos de diastereotópicos Me ($\Delta\delta$ 0.3 Hz, y a 60 MHz), esta pequeña no-equivalencia se incrementa por la adición del reactivo de cambio Eu $(dpm)_3$ ⁽¹⁰⁴⁾. Cuando..I, reacciona con Br en un medio CCl_4 toma la forma de bromuro de triorganoestán, que en presencia del reactivo de cambio, muestra no detectar no-equivalencia.



El espectro RMN de mezclas de tris (1,1,1,2,2,3,3-hepta-7, 7- $[2H_6]$ - dimetil - $[2H_3]$ - octano- 4,6-dionato) Eu..1 y exceso de Me_2SO en CD_2Cl_2 tomándose en un rango de alta tem-

peratura ; el intercambio químico es lento a -80° y cada molécula de Eu^{3+} coordina moléculas de Me_2SO a valores de 2.0 ± 0.2 , correspondiendo a una coordinación $N^{\circ}. 8$ para el ión de Eu^{3+} .⁽¹⁰⁵⁾

Los reactivos de cambio quiral se preparan, y se demuestra su utilidad en la determinación directa de la pureza óptica de aminas, cetonas, ésteres, y sulfoamidas por espectrometría PMR.⁽¹⁰⁶⁾

El método RMN para la determinación directa de enantiómeros ópticamente puros, se lleva a cabo involucrando el uso de reactivos de cambio, tal como el tris[3-(tri-fluorometil-hidrometileno) -d-canforato] Eu III .⁽¹⁰⁷⁾ El método se basa en un pseudocontacto de enantiómeros no-equivalentes, en la presencia del reactivo de cambio. En general las diferencias del cambio en enantiómeros es grande, y se presenta como pequeñas líneas finamente ensanchadas en el espectro.

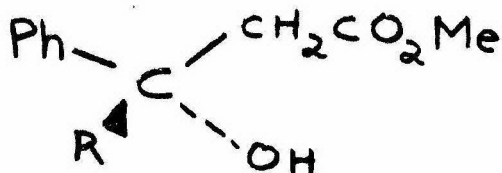
Con el reactivo de cambio se observan diferencias en el cambio de pseudocontacto para alcoholes enantiómeros con un valor de >0.5 ppm.

El uso del reactivo de cambio indica resultados de no-equivalencia, y diferencia magnética para la coordinación de enantiómeros.

Las diferencias en las constantes de estabilidad para complejos de enantiómeros contribuye también a la no-equivalencia.

Las cantidades relativas, de los dos enantiómeros puros de actividad parcial de $\text{PhC(OH)RCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ($\text{R}=\text{Me, Et, Me}_2\text{CH, Me}_3\text{C}$), se determinan por espectroscopía PMR.⁽¹⁰⁸⁾

El tratamiento de los compuestos de Eu con los enantiómeros da como resultado un cambio en las señales del espectro, para diferentes cantidades del reactivo.



El 1- (Clorometil) naftaleno se trata con Ph_3P para dar un 99% de 1-naftilmetil-trifenil cloruro de fósforo, que tratado a reflujo por una hora con 4-formilpiridina en EtONa , da un 44% trans-, y un 52% cis-4-[B - (1-naftil) vinyl] piridina, siendo separado por una columna cromatográfica.⁽¹⁰⁹⁾ Los isómeros son identificados por métodos espectrales usando reactivos de cambio químico tal como el tris (dpm) Eu III.

El espectro óptico de Eu^{3+} como par iónico en Y_2O_3 .⁽¹¹⁰⁾ Todas las transiciones ópticas de los iones del Eu^{3+} que sustituyen al Y^{3+} en la red cristalina, de puntos de simetría C_2 ó C_3 en el Y_2O_3 muestra líneas muy débiles (satélites), cerca de la línea principal.

Por un estudio de la dependencia de la concentración, sobre la intensidad de éstos satélites, que provienen de dos iones de Eu^{3+} idénticos cuando su separación es de $\approx 9 \text{ \AA}$.

Por absorción, y excitación fluorescentes se identifican iones de Eu^{3+} en los sitios de la red cristalina, del punto simétrico C_3 .

Los complejos lantánidos de quiral, 1, 3-dicetonas se utilizan en la determinación de la pureza de enantiómeros. Tienen el problema de síntesis de ligandos de dipivaloil-metano-

(DPM) tal como (I) y (2) (III)



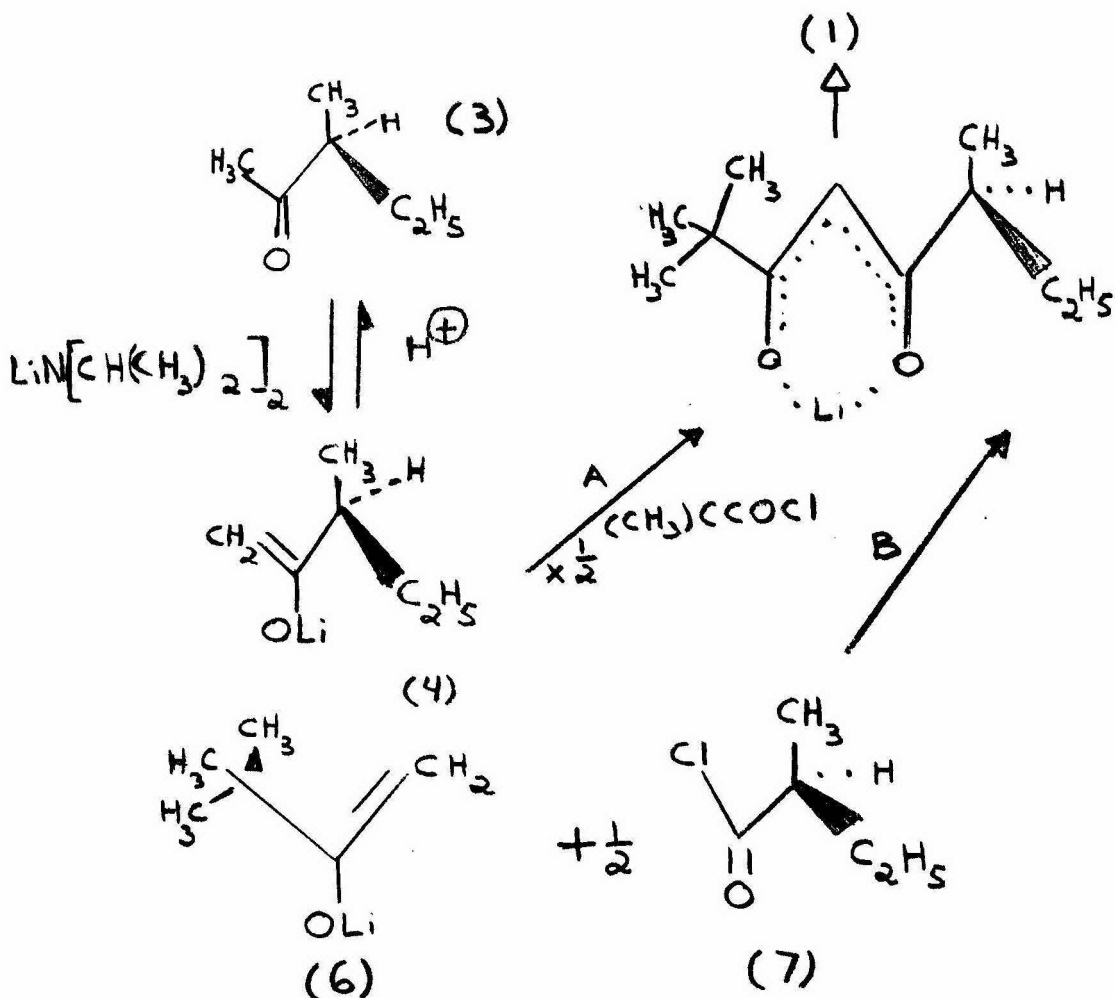
Para una síntesis de (1), el enolato (4) de la 3-metilpentanona ópticamente activa (3) es C-acilada. Las soluciones libres-amina de (5) - (4) en tolueno / THF es preparada por modificación de los procedimientos dados por Schlosser y House. - Para preparación de enolatos de litio; la "neutralización" con la cantidad calculada de ácido regenerado y la cetona (3) con menos del 5% de actividad óptica se lleva a cabo; la adición de un equivalente medio de cloruro de pivaloil a -80°C procede de acuerdo a la ecuación de reacción A que da como resultado la sal de litio (5), liberando en la reacción 2,2,6-trimetil-3, -5-octanediona (1).

Ni el espectro RMN ni el cromatograma de gas de la dicetona (1) aisla en un campo de 83%, por destilación molecular- da solo indicación de contaminación por productos acilados de - ∞ -C-O-C. El compuesto (I) se prepara también por acila- ción de enolato de litio (6) de pinacolona con cloruro de - ∞ -metilbutiril ópticamente activo (7) (Ruta B).

La dicetona (2) teniendo dos centros de asimetría y - los compuestos (8) se obtienen similarmente; de acuerdo a su es- pectro RMN en (C Cl₄) todos ellos existen a concentraciones - de > 90% en la forma enol.

Los experimentos muestran que en condiciones adecuadas

las cetonas silla-abierta son asimétricas, enolizables, y están sujetas a racemización en la posición $-\alpha$, relativa al grupo carbonil, pueden ser "enolizada" en el carbón- α' menos sustituido, y acilada en campos altos con racemización extensiva.



Las señales de los protones diasterotópicos H_a , y H_b en $PhCH_aH_bC(R)(OH)Ph$.. 1 donde $R = CH_3$ Ph, ó Me, y que son resueltos con $Eu(dpm)_3$, y $Pr(dpm)_3$.

Cuando en ..I $R = CH_2Ph$ entonces H_a está controlada por la parte real de las señales, mientras que H_b representa la parte irreal ó de desecho. Los protones no-equivalentes en ..I - - cuando $R = H$ son resueltos con un cambio aproximado a 470 Hz, inducido por el $Eu(dpm)_3$, en la señal original. Similarmente el $Eu(dpm)_3$ se usa para el cambio de señal original a 350 Hz, para los protones no-equivalentes de $PhCH_aH_bP^+Me-PO^-$.

CASOS PARTICULARES EN RMN.

Los compuestos paramagnéticos de las tierras raras forman complejos de coordinación reversibles con las moléculas orgánicas, por la relación de sus pares electrónicos.

La característica de estos complejos, se presentan como grandes cambios en las posiciones de resonancia de los protones ligando, unidos a los lugares de coordinación. (113)

Los reactivos de cambio químico se usan para obtener el espectro simplificado 1H -RMN de complejos de moléculas orgánicas.

Los datos de cambio de espectro 1H -RMN se interpretan en términos de un cambio paramétrico empírico "S", y en la relación entre "S", y el mecanismo de formación del complejo se discute para el caso en particular de la reacción de piridina (Py), con $Eu(dpm)_3$ se obtiene de esta reacción, el complejo cristalino de $Eu(dpm)_3(Py)_2$, y se toma en cuenta que dos moléculas de piridina son el origen del acomodamiento en la esfera de coordi

nación cercana al Eu (dpm)₃.

La formación de un complejo, con un compuesto M, y dos ó más ligandos L, se lleva a cabo por medio de un mecanismo de dos pasos como sigue:

$$M + 2L \xrightleftharpoons{K_1} ML + L \xrightleftharpoons{K_2} ML_2 \text{ ..I}$$
 donde K_1 , y K_2 son las constantes de estabilidad del complejo en este mecanismo de dos pasos.

El espectro de cambio ^1H -RMN corresponde a un espectro de tiempo intermedio, de los ligandos enlazados, y no enlazados, este espectro se basa en los mecanismos de la ecuación ..I, seguido por el cambio en la posición de resonancia $\Delta\delta$ de un ligando protónico específico, este cambio en la posición de resonancia se calcula de la ecuación:

$$\Delta\delta = (\Delta\delta_{ML/C^0L}) (C_{ML} + 2 C_{ML_2}) \text{ ..2 donde}$$

C^0L = Concentración total del ligando L

C_{ML} , y C_{ML_2} denotan el equilibrio de concentración de las especies. $\Delta\delta_{ML}$ = representa el cambio máximo característico de -- esos ligandos, que son incorporados a la esfera de coordinación cercana.

El ligando L experimenta el mismo cambio $\Delta\delta_{ML}$, en un complejo ML como en un Complejo ML_2 .

La ecuación ..2 es insatisfactoria para el análisis directo de los datos experimentales dado que el origen de las concentraciones C_{ML} , y C_{ML_2} no se conocen.

En el caso de que $K \gg 1$, y $C^0L \gg C^0M$ (C^0M es la con-

centración del reactivo de cambio total), prácticamente todo el reactivo de cambio forma complejo con las moléculas ligando.

Para cada relación de cambio experimental, corresponde un gran número de ligandos orgánicos, y es la razón inicial para introducir el cambio paramétrico "S", esto se confirma con la formación del complejo de $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{Py})_2$, en deuteriocloroformo, donde los cambios paramétricos se evalúan para protones 2,3, y 4, y así de esta manera se determina claramente la $\Delta\rho_{\text{ML}}$ del "S", y la forma original es una constante característica, - independiente de las constantes de estabilidad K_1 , y K_2 , y del mecanismo de formación del complejo; la $\Delta\rho_{\text{ML}}$ no puede ser medida directamente debido a la solubilidad limitada del $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ en deuteriocloroformo.

Se concluye que la asociación de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ con piridina en deuteriocloroformo, involucra sólo una molécula de piridina, y tiene un $\Delta\rho_{\text{ML}} \approx 28.0, 9.9, \text{ y } 9.2 \text{ ppm}$. Para protones piridina 2, 3, y 4.

Se intenta determinar la constante de equilibrio K_1 , - midiendo la asociación de la molécula de piridina con el $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ a diferentes disoluciones. La determinación experimental es extremadamente sensitiva en presencia de H_2O , y nos da trazas primarias para K_1 y valores grandes para la $\Delta\rho_{\text{ML}}$.

En espectros de ^{13}C , y ^1H en bases de piridina coordinadas con $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ se incluye un método general, para obtener el radio del pseudocontacto en el espectro de RMN. ⁽¹¹⁴⁾

Para este estudio se requieren los siguientes pasos:

1.- Conducta espectral del ^{13}C , del ^1H .

- 2.- Correlación de los datos para ^1H a 100 MHz, y para ^{13}C a 22.3 MHz.

La correlación de cambios isotrópicos se mide usando - la relación de perturbaciones de cambio contra Eu $(\text{dpm})_3$, y extrapolando los valores de Eu $(\text{dpm})_3$: radio del sustrato.

La correlación de cambios isotrópicos define:

- 1.- La localización del Eu contra el factor R del dato del ^1H .

- 2.- El factor escala K usado, para el cálculo de cambios en ^1H .

- 3.- Los valores de cambio de pseudocontacto para cada-localización del Eu, que se calcula usando el factor escala K.

La variación sistemática en la localización del Eu en-esferas de radio de 2 a 5 Å centrados en nitropiridina en 0.1-Å muestra una disminución en el factor R, seguido por un incremento.

En la localización de $R = 0.9\%$ a 2.7 Å se obtiene el espectro del ^{13}C diferencia que se calcula en el espectro diferencia ($^{13}\text{C}_{\text{obs}} - ^{13}\text{C}_{\text{cal}} = ^{13}\text{C}_{\text{dif}}$), este espectro diferencia-se obtiene para todas las localizaciones del Eu con una $R < 20\%$. Los aspectos positivos del espectro diferencia del ^{13}C son la -alteración de las señales en los cambios de diferencia, produci-dos en el anillo heterocíclico.

La descripción del pseudocontacto, en base al protón,-sobre el cambio de contacto del ^{13}C , tiene fallas, debido a que no se puede determinar una constante entre el ^{13}C , y el ^1H de -

los cambios para varios enlaces CH.

Las interacciones del $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ con bases del tipo piridina, produce contactos de Fermi, y cambios de pseudocontacto.

Los datos del ^{13}C en RMN no pueden ser explicados totalmente debido a la gran cantidad de cambios de contacto.

El espectro diferencia del ^{13}C es el indicador del cambio de contacto, y se usa para determinar el contacto relativo.

Hinckley"s⁽¹¹⁵⁾ habla de los grandes cambios inducidos en el espectro protónico RMN del colesterol con la adición de la dipiridina del $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, de fórmula $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{Py})_2$.

Estos estudios se llevan a cabo, con la producción de cambios inducidos en moléculas de sustratos orgánicos, teniendo sitios bases o corazones, tal como el átomo de N, en las aminas, y nitrilos; el átomo de O, en éteres, y alcoholes, y en bases suaves tal como fosfinas, y arsinas terciarias interactuando con estos reactivos de cambio.

Dentro de la química de coordinación de ligandos bidentados mezclados, tal como el de nitrógeno-fósforo, es necesario examinar su espectro protónico RMN, y en particular los protones NCH_2 , y PCH_2 que muestran espectros RMN muy semejantes, -- siendo la determinación de constantes de apareamiento, virtualmente imposible.

Con la adición del $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ a la amina, el reactivo de cambio causa dos resonancias metileno, y usando diluciones diferentes de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ se facilita la asignación de las constantes de apareamiento.

El cambio químico protónico H-RMN para La, y Lb, tomando en cuenta el radio molar de $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{sustrato}$, es totalmente diferente para los dos ligandos.

En el caso de Lb los grupos metil muestran cambios -- grandes en campos bajos de energía, debido a que la interacción con los reactivos de cambio, se realiza vía átomo de N. El cambio extremadamente pequeño de ^{31}P para el Lb (1.5 ppm a un radio de 0.2) va de acuerdo con los datos del espectro protónico-RMN, suponiendo una interacción Eu III-N.

Para el caso de La, el grupo NH_2 muestra cambios en la resonancia, conduciendo a posiciones orto, meta, y para con una clara separación, y exhibiéndose a campos bajos de energía en -- el rango de 3.6 (orto), -1.5 en (para), todo en partes por millón, para los radios máximos estudiados del $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{sustrato}$. Estos datos sugieren que la interacción del $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ - La ocurre vía átomo de P- de una manera suave, semejante al valor de la interacción que se produce por la vía - amina.

Las resonancias metileno, se toman en cuenta separadamente, debido a que de ≈ 0.6 ppm del ligando diamagnético libre (La), cambia por lo mucho a 13.5 ppm en NCH_2 , y a 10.2 ppm en PCH_2 en el radio máximo estudiado del $\text{Eu}(\text{dpm})_3/\text{sustrato}$.

El gran cambio químico de los protones NCH_2 comparado con el de los protones PCH_2 se racionaliza, considerando los -- factores geométricos que determinan la magnitud de la interacción polar.

Un examen de un modelo molecular de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ - La -- (asumiendo una interacción Eu III-P III), indica que los protones NCH_2 están unidos en término medio, al centro paramagnético.

co, que son los protones PCH_2 .

El $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ no muestra cambio protónico RMN en la adición del reactivo de cambio químico, pero presenta un pequeño pero definido cambio en ^{31}P .

La interacción entre el centro paramagnético, y el donador es débil, como se presenta en $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ del examen de un núcleo magnético, con 4 átomos removidos del centro paramagnético y que no muestran cambio o solo muy pequeño.

Las asignaciones de los cambios químicos para protones NCH_2 , y PCH_2 en el ligando libre, se basa en condiciones de electronegatividad, y de las magnitudes relativas de las constantes de apareamiento J_{PCH} , y J_{PCCH} .

La resonancia NCH_2 ocurre en los campos bajos de energía debido a la fuerte electronegatividad del N- con respecto al P-.

Las constantes de apareamiento son grandes en magnitud para el compuesto $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

El compuesto en este estudio es:

$\text{R}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ donde para La, la $\text{R} = \text{H}$; y para Lb, $\text{R} = \text{CH}_3$.

La magnitud de un cambio inducido de pseudocontacto, producido por un lantánido(116) se expresa como:

$$\Delta \mathcal{J}_i = \mathcal{J}_i \left[\text{Eu} \neq 0 \right]_{\text{th}} - \mathcal{J}_i \left[\text{Eu} = 0 \right] = K \left(3 \cos^2 \theta_i - 1 \right) \frac{1}{R_i^3}$$

ΔSi = Cambio químico del protón.

K = Representa una colección de constantes.

θ = Es el ángulo internuclear.

R = Es la distancia protón- Eu.

La correlación del cambio paramétrico con $\frac{1}{R^3}$ se establece, y la dependencia angular es tan pequeña, que es difícil evaluar, debido a la incertidumbre en las distancias vectoriales, y a ángulos en moléculas móviles o sistemas de coordinación flexible, esta dependencia angular puede ser detectada, y el factor $3 \cos^2 \theta_i - 1$ se mejora con las correlaciones de - -

ΔSi Las incertidumbres anteriores, se circunscriben en el grupo de los éteres bicíclicos rígidos 1, 2, y 3, donde los lugares de coordinación están unidos al sistema esquelético, y las distancias tanto como los ángulos, se estiman, con la ayuda de los modelos dreiding. Para las correlaciones de Pseudocontacto se toma un valor de 3 Å^3 para la distancia Eu-O, y de esta manera se localiza al Eu dentro de un plano definido para el átomo de O, y los dos átomos de C adyacentes.

La adición del tris (dpm) Eu III desplaza las señales del espectro de una muestra en campos altos de energía, mostrando un ensanchamiento en las líneas del espectro RMN. ⁽¹¹⁷⁾

Estudios recientes muestran que en la formación del complejo se llevan a cabo desplazamientos magnéticos superiores, mostrando las propiedades de solubilidad del reactivo de cambio químico.

Se toman las medidas de parámetros de protones *tert*-butil de quelatos de las tierras raras, en presencia de ligandos en potencia. La ciclohexanona como ligando en potencia, produce cambios iguales, que el cambio químico producido por las reso-

nancias tert-butil de algunos complejos.

La magnitud, y la dirección de cada cambio, varía de un átomo central al siguiente, y la dirección del desplazamiento es también función del átomo central, y la magnitud del desplazamiento varía de alto en Sm, a enorme en Dy, y Ho.

La solubilidad del Eu en tetracloruro de carbono incrementa con la presencia de un sustrato de coordinación.

Los cambios inducidos en el espectro RMN por la asociación de moléculas orgánicas con quelatos de lantánidos paramagnéticos se debe a una interacción de pseudocontacto ⁽¹¹⁸⁾ según:

$$\Delta V_{\text{obsd}} = K (3 \cos^2 X - 1) / r^3 \dots 1 \text{ donde}$$

$$X = \text{ángulo internuclear O-Ld-H}$$

r = distancia Ld - H.

ΔV_{obsd} = pendiente del trazo de los cambios químicos inducidos contra $(Ld) / (S)$, donde (Ld) y (S) son — las concentraciones molares del lantánido, y sustrato.

Se lleva a cabo el análisis conformacional de moléculas orgánicas complejas, con grupos amida, y diamida, usando — reactivos de cambio químico tal como el Eu (fod)₃. Los datos — que provienen de las asignaciones conformacionales para los rotámetros con una identidad definida en la escala del tiempo en — RMN se usan para determinar la geometría de los complejos.

Todas las estructuras están ajustadas para la misma — constante de pseudocontacto, la distancia Eu - O (3 Å), y un — ángulo promedio de 120° en Eu - O - C.

La localización especial del Eu en los complejos corresponden a una orientación de las moléculas de la amida, por tener interacciones moleculares estéricas mínimas con los otros ligandos, se obtiene además que de acuerdo a factores de impedimento estérico, las diamidas forman dos distintos complejos.

En el proceso experimental se usa $\text{Eu}(\text{fod})_3$, y CDCl_3 (0.32 M), el espectro de las soluciones al 10 % se obtiene a 60 MHz. El cambio a campos bajos es para todas las señales directamente proporcional al radio de la $\text{Eu}(\text{fod})_3/\text{amida}$.

Los cambios producidos por el Eu son independientes de la concentración absoluta de la amida, contrariamente a la que se observa en los alcoholes, y sulfóxidos.

Las distancias hidrógeno - metal se calculan analíticamente de distancias interatómicas de amidas, y ángulos de enlace deducidos de datos de la literatura pertinentes, R , y φ , se fijan a sus valores óptimos.

Los cambios inducidos por el Eu permiten detectar directamente los isómeros, y su población relativa.

El $\text{Eu}(\text{fod})_3$ con complejos monoamida.- La geometría molecular de estos complejos, se obtiene determinando la posición óptima del Eu en el espacio, alrededor del átomo del O, y de la amida; se usa la computación electrónica para conocer todas las posibles localizaciones espaciales del Eu, por coordenadas polares R , φ y, W , donde R = a la distancia Eu - O, φ = al ángulo Eu - O - C, y W = al ángulo dihedral Eu-O-C-N.

El $\text{Eu}(\text{fod})_3$ con los complejos de diamida.- Los cambios inducidos por el Eu en las diamidas, son más altos con res

pecto a las amidas, y esto se debe a que dos moléculas del $\text{Eu} - (\text{fod})_3$ forman parte complejo, y cada protón está sujeto al efecto de desprotección, de dos iones Eu .

La determinación de una geometría razonable en complejos de diamidas, depende de la movilidad conformacional del rotámero, y de la posición de los grupos que los forman.

El método para localizar iones Eu en el espacio, alrededor de cada unidad amida es similar al que se usa para complejos monoamida.

La razón de cambios medidos, y el $(3 \cos^2 \chi - 1) r^{-3}$ se funda para un número restringido de casos en que los iones Eu están en posiciones espaciales idénticas con respecto a cada unidad amida en la molécula.

El contacto pseudocontacto K ecuación..I se selecciona para comparar directamente con los cambios observados, y asegurar que los valores fundados van de acuerdo a los valores obtenidos.

Se fijan los valores R , y ψ en la computación, permitiendo solo variar a W , y así de esta manera se obtienen complejos de $\text{Eu} (\text{fod})_3$ - diamida con geometrías apropiadas de 2 : 1. En estos complejos el ión Eu se considera alternativamente enlazado a un átomo de O ; también presenta un efecto de desprotección promedio del ión Eu en cada protón.

El intercambio de iones lantánido es un proceso rápido en la escala del tiempo en RMN, y el cambio de espectro se representa, como un espectro intermedio de sustrato libre, y complejo.

Características necesarias para el análisis de localizaciones posibles o preferidas de los lantánidos, en la geometría molecular del complejo:

- 1.- Que la conformación del sustrato tendrá que ser o permanecer rígida, sin cambio por la adición del lantánido.
- 2.- Que si hay isómeros conformacionales, entonces -- obliga su identidad a procesos lentos en la escala del tiempo en RMN.

Si hay varias localizaciones posibles de los lantánidos en el complejo, entonces los cambios observados (ΔV_{obsd}) son dados por la ecuación:

$$\Delta V_{\text{obsd}} = \sum_i X_i \Delta V_i \dots 2 \text{ donde}$$

X_i = Fracción mol.

ΔV_i = Cambio inducido correspondiente.

I_0^{th} = Especie de moles del sustrato complejo.

Si este es el caso, habrá solo una geometría molecular intermedia para estos complejos, y esta geometría no posee necesariamente identidad física.

Si hay una localización de lantánido preferida en el complejo, entonces los cambios observados están dados por la ecuación... 3:

$$\Delta V_{\text{obsd}} = X \Delta V \dots 3 \text{ donde}$$

X = Fracción mol de las moléculas del sustrato complejo.

ΔV = Cambio inducido correspondiente.

Aplicando las ecuaciones ... 1, y ... 3 al resultado del dato experimental, se describe aproximadamente la geometría molecular del complejo.

Los resultados obtenidos en este análisis sostienen la idea de que hay una localización preferida del ión Eu en el complejo, y más aún que parece provenir de un modelo molecular común para los complejos de Eu (fod)₃-amida.

En el complejo de Eu (fod)₃-amida, el ión Eu enlaza lo mismo a las unidades amida con una gran fuerza independiente, que al resto de la molécula; si esto es verdad, entonces la fracción mol del sustrato complejo parecerá constante para este tipo de complejos, y esto se confirma ya que los valores de K son cercanamente constantes para todas las amidas investigadas.

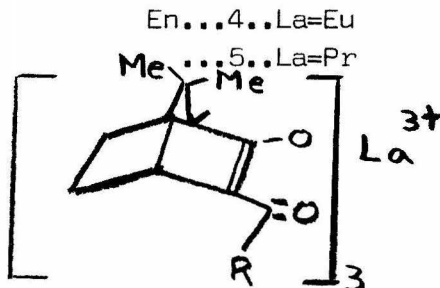
Los resultados de los usos de los reactivos de cambio-químico en espectroscopía de RMN, descubiertos por Whitesides⁽¹¹⁹⁾ indican que:

1.- Para cambios de separación protónica en RMN en la mezcla de enantiómeros.

2.- Para el conocimiento de la modificación estructural producida por los reactivos de cambio químico en 2 (3), 3 (4), 4 (5).

- 1.- R = T-Bu,
- 2.- R = C₉H₁₇,
- 3.- R = CF₃,
- 4.- R = n-C₃F₇,
- 5.- R = n-C₃F₇,

La = Eu
La = Eu
La = Eu
La = Eu
La = Pr



Los reactivos de cambio quiral 4, y 5 se usan para analizar, y resolver los cambios químicos del núcleo enantiotrópi-co del ¹³C en RMN, y además de llevar a cabo análisis de 7 ba—ses orgánicas en la presencia, y ausencia de 4, y 5.

Los reactivos de cambio causan cambios de contacto, — que se presentan en las señales del espectro del ¹³C, y se com—prueba que estos cambios son mayores para complejos de los metalales Eu, y Pr.

Existe un apreciable cambio de contacto en los enlaces de átomos de C, que se representan en el uno (α), y en el dos (β) cuando se usan los reactivos de cambio 4, y 5 debiéndose—este cambio de contacto apreciable, a la relación del pequeño —radio de cambio β / α .

El poder de resolución de 4, con respecto a 5 se discute en términos del mecanismo de cambio de contacto.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

1.- En el aspecto químico se observa que sólo el Eu — tiene una conducta anómala debido a que se encuentra en su mayor parte como Eu^{2+} en contra posición con los demás elementos de las tierras raras que se encuentran como 3^+ .

2.- Dentro de refinación y purificación se observa que el Eu^{2+} se separa fácilmente de los demás elementos de las Tierras Raras Ln^{3+} por reducción con Zn, y precipitación como EuSO_4 y obtención posterior como Eu_2O_3 .

Posteriormente obteniendo el Eu puro por reducción de Eu_2O_3 seguido por la destilación al vacío del Eu.

3.- La estructura Moessbauer y Cristalina se estudia — en este trabajo extensamente desde todos los puntos de vista y con todas las características ampliamente explicadas por Moessbauer, espectroscopia, y rayos X.

4.- Dentro de las propiedades químicas se observa que todos los elementos Ln^{3+} y Ln^{2+} se comportan de diferente manera ante complejos y otros compuestos al interaccionar y que todos ellos tienen diferente grado de reactividad.

5.- Los catorce elementos se parecen entre sí bastante por diferir solo en el grado en el que se haya llenado la subcapa 4f.

6.- Desde el punto de vista analítico se toma en cuen-

ta, el orden de complejidad analítico, en su principio se observan métodos analíticos tradicionales hasta métodos instrumentales complicados y métodos como el de activación neutrónica.

7.- El tema de RMN es un tema muy importante en el -- cual el Eu se ha utilizado como reactivo de cambio químico y -- que se utiliza de manera indispensable para el conocimiento total del compuesto.

8.- Se observa el comportamiento de los compuestos particulares por la adición del reactivo de cambio químico.



QUÍMICA

B I B L I O G R A F I A

- (1) Nagasama, H. Earth Planet. Sci. Lett. 1971, 13 (I), 139-44.
- (2) C. Zegledi, B. ; C Sovori, M.; Sarkadi-Nagy, B. Proc. Conf. Appl. Phys. Chem. 2nd 1971, 2, 421-7.
- (3) De Gasquet, J. ; Rolland, P. Marcel. V. ; Raping. G. Vide-1971, 26 (153), 114-17.
- (4) Darnell, A.J. ; U.S. 3, 770, 422 (Cl. 75/103; C 22b, C 01-f), 06 Nov. 1973, Appl. 152,321 11 junio 1971; 9pp.
- (5) Hryniewicz, A.Z. ; Kulgawozul, D.S. ; Pustowka, A.M.; — Stonski, I. ; Tomala, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 1971, 33 — (11), 3707-11. Chemical Abstracts. Vol. 76, 52549z (1972).
- (6) Huefner, S. ; Brinkman, J. ; Grecelius, G. Phys. Lett. A.-1971, 36 (5), 367-8.
- (7) Chien, Ch ; Greedon, J.E. Phys, Lett. A. 1971, 36 (3), -197-8.
- (8) Daoudi, A. ; Le Flem, G. ; Mater. Res. Bull. 1973, 8 (9), -1103-10. Chem. Abstr. 79, 142392J, 1973.
- (9) Mironov, K.E. ; Popov, A.P. ; Vorobéva, V. Ya. ; Gronkina, Z.A. . Zh. Neorg. Khim. 1971, 16 (10), 2769-24. Chemical - Abstracts. 76,7195V (1972).
- (10) Grenthe, Ingmar. "Structural Studies on the rare earth — carboxylates. 8. Crystal and Molecular Structure of Mono—

clynic tris (Hydroxy Acetato) Europium (III), $\text{Eu}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3$ ", Acta Chem. Scand. 1971, 25(9), 33447-59 (Eng). Chemical Abstracts. Vol. 76. 1972, pp. 371.

- (11) Schwets, K. ; Lipp, A. ; Less Commun Metals 1973, 33 (2) - 295-303, Chem. Abstr. 79. 140511y, 1973.
- (12) Pinoeva, M.M. ; Kutznetsova, V. V. ; Ustimovich, A. B. ; - Shuliman, L. D. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neog. Mater. 1973, - 9 (4), 624-7. Chemical Abstracts. 79,24370c (1973).
- (13) Saveléva, M.V. ; Shakhno, I. V. Plyushchev, V.E. ; Kuperman, O.M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1973, 9 (4)- 632 -5.(Chem. Abst. 79,24040v (1973).
- (14) Niihara, K. ; Yajima, S. Bull. Chem. Soc. Jap. 1971, 44 - (3), 643-8.
- (15) Sadovaskaya, O.A. ; Yarembash, E. I. ; Tyurin, E.G. Elecktron. Str. Fiz. Svoitsv Tverd. Tela. 1972, N°2, 43-8. de - Ref. Zh. Khim. 1973, Abstr. N° 38 749- Chemical Abstracts. Vol. 79, 103946 (1973).
- (16) Khudolozhkin, V. D. ; Urusov, V. S. ; Geokhimiya. 1973, - (II), 1595 -602. Chem. Abstr. 80, 55384K, 1974.
- (17) Tanguy, B. ; Poitier, J. "Monstoichiometry of Europium - - Fluorides", Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, (3), 946-50 (Fr). - Chemical Abstracts. Vol. 76, 1972, pp. 367.
- (18) Eholie, R.; Gorochoy, O. ; Guittard, M. ; Mazurier, A. ; - "Compuonds Of The PbGa_2Se_4 Type : EuM_2X_4 , SrMa_2X_4 , and PbM_2X_4 (With $\text{M}=\text{Aluminium, Gallium}$ and $\text{X}=\text{Sulfur, Selenium}$)

Chim. Fr. 1971, (3), 747-50 (Fr.). Chemical Abstracts. Vol. 75, 1971. pp. 353.

(19) Basile, L. ; Ferraro, J. ; Gronert, D. . J. Inorg. Nucl. - Chem. 1971, 33 (4), 1047-53.

(20) Wang, P. J. ; Drickamer, H.G.J. Chem. Phys. 1973. 58 (10), 444-6.

(21) Watson, W. ; Williams, R. ; Stemple, N. ; J. Inorg. Nucl.- Chem. 1972, 34, 501-08.

(22) Bauminger, E. R. ; Froindlich, D. ; Nowik, I. ; Ofer, S. - Felner, I. ; Mayer, I. Phys. Rev. Lett. 1973, 30 (21), — 1053-6.

(23) Gaiduk, M. I.; Zolin, V. F. ; Shcelokov, R.N. ; Ellert, — G. V. "Luminescence Spectra And Structure Of the proximate enviroment of Europium in Compounds with Urotropine", Chemical Abstracts. Vol. 76, 1972 pp. 315.

(24) Hoffma, M. V. J. Electrochem. Soc. 1971, 118 (6), 933-7.- Chemical Abstracts. Vol. 75,42777n (1971).

(25) Faraggi, M. ; Tendler, Y. J. Chem. Phys. 1972, 56 (7), — 3287-93. Chemical Abstracts. Vol. 75 119859n. 1972.

(25) Bis Desreux, J. F. ; Fox, LL. E. ; Reilley, Ch. N. Anal. - Chem. 1972, 44 (13), 2217-19.

(26) Faraggi, M.; Feder, A. ; Tendler, Y. Proc. Rarf Earth Res. Conf., 9th 1971, 2, 560-72. Chemical Abstracts Vol. 76, — 134108u (1972).

- (27) Boudreaux, E. A. ; Chen, W. Proc. Rare Earth Res. Conf. 7th 1968 (Pub. 1969), 2, 805-17 Chemical Abstracts. Vol. 75, 12901F (1971).
- (28) Hajek, B. ; Hradilora, J. Collect. Czech. Chem. Commun, — 1971, 36 (II), 3765-73 Chemical Abstracts. Vol. 76, 53834a (1972).
- (29) Yamada, S. ; Yanannouchi, J. ; Kuma, H. Bull. Chem. Soc. — Jap. 1971, 44 (5), 1448. Chemical Abstracts. Vol. 75, — 44373b (1971).
- (30) Salat, S. E.; Warf, J. C. Proc. Rare Earth Res. Conf. 7th-1968 (Pub. 1969), 2, 511-19. Chemical Abstracts. Vol. 75, 44417u (1971).
- (31) Dutt. N. K. ; Sen Gupta, A. Indian J. Chem. 1973, II (2) — 180-2, Chemical Abstracts. Vol. 79, 13007p (1973).
- (32) Mikheeva, V. ; Kost, M. ; Konstantinova, A. ; Khim. Metal. Splavov. 1973, 154-8, Chem. Abstr. 79, 9898h, 1973.
- (33) Vrachnou-Astra, E. ; Katakis, D. J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95 (II), 3814-15. Chemical Abstracts. Vol. 79, 41676z — — (1973).
- (34) Hata, S. ; Hosor, M. Mem. Def. Acad. Math. ; Phys. Chem. — Eng. ; Yocosuka, Japan, 1972, 12 (1), 53-8. Chemical Abstracts. Vol. 78, 84055 (1973).
- (35) Felner, I.; Mayer, I. ; Mater Res. Bull. 1973,8 (II), 1317-19. Chem. Abstr. 79, 20470h, 1973.

- (36) Giess, E. A. ; Cronmeyer, D. C. Appl. Phys. Lett. 1973, - 22 (II), 601-2. Chemical Abstracts. Vol. 79, 25035J (1973).
- (37) Leveque, A. ; Rosset, R.C.R. Acad. Sci., Ser. C. 1971, 273 (17), 1073-6. Chem. Abstr. 76, 77235g (1972).
- (38) Kolarik, Z. Solvent Extr., Proce. Int. Solvent. Extr. Conf. 1971, I, 753-61. Chem. Abstr. 76, 120341c (1972).
- (39) Shioakama, J. ; Matsumoto, A. ; Takatsuji, K. ; Marito, S. Hirashima, Y. Kagyo, Kagakee, Zasshi; 1971, 74 (I), 14-16. Chem. Abstr. 76, 18532d (1972).
- (40) Aoki, T. ; Deguchi, E. Matsui, M.; Shiguematsu, T. Bull. - Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1971, 49 (5), 307.13. Chem. - Abstr. 76, 158986e (1972).
- (41) Stronski, I. ; Nahlik, E. Inst. Nucl. Phys., Cracow, Rep.- 1971. INP № 781/C, 16 pp. Chem. Abstr. 76 158970v (1972).
- (42) Mesplede, J. ; Parthauld, M.J. Inorg. Nucl. Chem. 1971, - 33 (12), 4275-82. Chem Abstr. 76, 90733n (1972).
- (43) Marina, N.A.; Metody Anal. Redkometal. Miner. Rud. Gorn.- Parod. 1971, № 2, 44-51. Fron Ref. Zh., Khim. 1973, Abstr. № 13 G 109. Chem. Abstr. 80, 77966d, (1973).
- (44) Utsunomiya, Kei.; Shigematsu, Tsuneobut.;
" Chromatography Of Rare Earth Pivalyltrifluoroacetone - - Adducts With Tributyl Phosphate and tri-n-octyl phosphine-oxide", Bull Chem. Soc. Jap. 1972, 45 (I), 303 (Eng). Chemical Abstracts. Vol. 76, 1972. pp. 615.
- (45) Dubuguoy, C. ; Gusmini, S. ; Poupard, S. D. ; Verry, M. J.

Chromatogr. 1971, 57 (3), 455-9. Chem. Abstr. 75,29572x — (1971).

- (46) Tisshchenko, M.; Zhelvai, I. ; Poluektov, N. Bakshun, I.—
Zavod. Lab. 1973, 39 (6), 671. Chem. Abstr. 79, 152535x, —
(1973).
- (47) Tamanaeba, N. ; Kostroncina, N. ; Zh Neorg. Knim. 1973, 18
(9), 2354. Chem. Abstr. 79, 22092K, 1973.
- (48) Pavel'eva, O.Kh. ; Milyabskii, Yu. S. Zavod. Lab. 1973, —
39 (4), 393-4, Chem. Abstr. 79, 26852k (1973) Watson, W.—
H.; Willimas, R.J.; Stemple, N.R.; J. Inorg. Nucl. Chem. —
1972, 34, 501-8.
- (49) Feige, P. ; Mockler, D. ; Dreger, R. ; Muenze, R.; J. Inorg.
Nucl. Chem. 1973, 35 (9), 3269-75, Chem. Abstr. 79, 140244
p, (1973) .
- (50) Dhoneshwar, R. G.; Kulkarni, A. V. Indian J. Chem. 1973, —
11 (2), 154-7. Chem. Abstr. 79, 12875h (1973).
- (51) De Kreuk, C. W. ; Sheyters, R. M.; Sheyters, J. H. J. —
Electronal. Chem. Interfacial. Electrochem. 1971, 32 (2),—
267-83.
- (52) Makitie, O. ; Saarinen, H.; Pelkanen, R.; Maki, J. Suom. —
Kemistilehti B. 1971, 44 (12), 410-12. Chem. Abstr. 50779-
a (1972).
- (53) Chandrasekaran, V. R. ; Sundaram, A. K. Proc. Indian Acad.
Sci. Sect. A. 1971, 74 (3), 133-41. Chem. Abstr. 76, — —
801675 (1972).

- (54) Aziz, A. ; Lyle, S. J.; J. Inorg. Nucl. Chem. 1971, 33 — (10), 3407-8.
- (55) Kortromina, N. A. ; Tanaeva, N. N. Zh. Neorg. Khim. 1971, — 16 (9), 2356-61. Chem. Abstr. 76, 18629 r (1972).
- (56) Osumi, Y.; Miyake, Y.; Imahora, K. Fresenius, Z. Anal. — Chem. 1971. 256 (3), 182-7. Chem. Abstr. 76, 10032u — — (1972).
- (57) Komarovskii, V. A. Opt. Spektrosk. 1973, 43 (4), 802-3. — Chem. Abstr. 79, 25257 h (1973).
- (58) Grobovskii, S. A.; Fomichev, V. A.; Zimkina, T.M. Fiz. — Tverd. Tela (Leningrado) 1973, 15 (4), 1312-15, Chem. — Abstr. 79, 25298 x (1973).
- (59) Faraggi, M. ; Feder, A. Inorg. Chem. 1973, 12 (I), 236—41.
- (60) Stroganova, N.; Ryabukhin, V.; Galkina, I.; Ermakov, A.; — Zh Anal. Khim. 1973. 28 (7), 1313-17. Chem. Abstr. 79. — 152584n, 1973.
- (61) Yushkan, E. I.; Robinskii, F. Ya.; Iokhel'son, S. B.; Sy—cheva, M. D. Radiokhim. Anal. ob-ektov Vnesh. Sredy 1972,—80-3. Chem. Abstr. 79, 2633r, (1973).
- (62) Pikaev, A. K.; Sibirskaya, G. K.; Spitsyn, V. I. Dokl. — Akad. Nauk SSSR 1973, 209 (5), 1154-7 Phys. Chem. Chem.—Abstr. 79, 25627d, (1973).
- (63) Fabian-Mohai, M.; Upar, E. Nagy, G. Acta Chim. (Budapest)—1971, 68 (I), 1-9.

- (64) Kraehenbuehl, U.; Rolli, H. P.; Von Gunten, H. R. Swiz. -
Helv. Chim. Acta 1972, 55 (2), 697-701. Chem. Abstr. 76, -
13549k, (1972).
- (65) Pung, T.; Wu, S.; Tsai, H.; J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), -
1973, 20 (4), 221-6. Chem. Abstr. 80, 78096g, (1974).
- (66) Nugent, L. J.; Baybarz, R. D.; Burnett, J. L.; Ryan, J. L.;
J. Phys. Chem. 1973, 77 (12), 1528-39. Chem. Abstr. 79,
26486u, (1973).
- (67) Kruger, P.; Chanvell, J. K. Isotope Hydrol; Proc. Symp. -
1970, 869-83. Chem. Abstr. 76, 6595p, (1972).
- (68) Ichicagua, F.; Lijima, T. Japan At. Energy Res. Inst., -
Rep. 1969, JAERI-13710, 17 pp. Avail. NTIS (US Sales Only),
JAERI. From. Nucl. Sci. Abstr. 1971, 25 (20), 46806, Chem.
Abstr. 76, 56120a, (1972).
- (69) Upar, E.; Hohmann, J. Proc. Conf. Appl. Phys. Chem., 2nd-
1971, I, 131-4. Chem. Abstr. 76, 67666j. (1972)
- (70) Fresihman, D. M.; Lukens, H. R. Proc. Rare Earth Res. Conf.,
7th 1968 (Pub. 1969), 2, 667-74. Chem. Abstr. 75, 44524b, -
(1971).
- (71) Grass, F.; Kittl, R. Mikrochim. Acta 1971, (2), 371-9. Chem.
Abstr. 75, 44506x (1971).
- (72) Shapiro, B. L.; Johnston, M.D.; Shapiro, M.J. Org. Magn. -
Resonance 1973, 5 (1), 21-7.
- (73) Fletton, R. A.; Green G. F. H.; Page, J. E. J. Chem. Soc.,

Chem. Commun. 1972, (20), 1134-5.

- (74) Ward, T. M.; Allcox, I. L.; Wshl, G. H. Tetrahedron Lett.-
1971, 461, 4421-4. Chem. Abstr. 76,52540q, (1972).
- (75) Lewin, A. H. Tetrahedron Lett. 1971, (39), 3583-6.
- (76) Grandjean, J. Bull. Soc. Chim. Belg. 1972, 81 (9 10), 513-
20. Chem. Abstr. 78,3575n, (1973).
- (77) Paasivirta, S. Suom. Kemistilehti B. 1971, 44 (4), 135-8.
Chem. Abstr. 75, 4917a, (1971).
- (78) Pizzala, L.; Bodot, H. C. R. Acad. Sci. Ser. C. 1973, 276-
(15), 1267-70. Chem. Abstr. 79, 17894y, (1973).
- (79) Stolzenberg, G. E.; Zailskie, R. G.; Olson, P. A. Anal. --
Chem. 1971, 43 (7), 908-12.
- (80) Paasivirta, S. Suom. Kemistilenti B. 1971, 44 (4), 131-5
Chem. Abstr. 75, 4918b, (1971).
- (81) Grotens, A.M.; Smid, J.; De Boer, E. Tetrahedron Lett. 1971,
(51), 4863-6. Chem. Abstr. 76, 112259s, (1972).
- (82) Bhaccal, N. S. ; Wander, S. D. J. Chem. Soc. D. 1971, (23)
1505-6. (Chem. Commun). Chem. Abstr. 76, 58459s. (1972).
- (83) Yoshimura, Y.; Mori, Y. Tori, K. Chem. Lett. 1972, (3),-
181-4° Chem. Abstr. 76,139864x, (1972).
- (84) Okutani, T.; Morimoto, A.; Kaueko, T.; Masuda, K. Tetrahe-
dron Lett. 1971, (16), 1115-18. Chem. Abstr. 75, 19620x,
(1971)

- (85) Yatsimirskii, R. B.; Davidenko, N. K.; Bidzilya, J. A.; — Goryushko, A. G. Dokl. Akad. Nauk SSSR 1973, 209 (3), — 639-42. Chem. Abstr. 79, 11757J, (1973).
- (86) Kristiansen, P. Ledaal, T. Tetrahedron Lett. 1971, (46), 4457-60. Chem. Abstr. 76, 52559c, (1972).
- (87) Sasaki, T.; Eguchi, S.; Mizutani, M. Chem. Lett. 1972, (10) 991-4. Chem. Abstr. 78, 3423 m, (1973).
- (88) Hajek, M.; Vodicka, L.; Ksandr, Z.; Landa, S. Tetrahedron-Lett. 1972, (40), 4103-6. Chem. Abstr. 78, 15120 y, (1973).
- (89) Fleischer, D. ; Schulz, R. C. Makromol. Chem. 1972, 152, — 311-15. Chem. Abstr. 76. 141483r, (1972).
- (90) Tori, K.; Yoshimura, Y.; Muveyuki, R. Tetrahedron Lett. — 1971, (4), 33-6. Chem. Abstr. 75. 13228d, (1971).
- (91) Kuki; Heiméi; Hatada; Koichi; Hassegawa; Toshihiko; Terawa ki; Yoshio; Okuda; Hiroshi; Chem. Abstr. 78, 4692k, (1973).
- (92) Burzynska, H.; Dabrowski, J.; Krowczynki, A. Bull. Acad. — Pol. Sci. Ser. Sci. Onim. 1971, 19 (10), 587-90. Chem. — Abstr. 76, 52541r, (1972).
- (93) Okinawa, M.; Kawano, N.; Rahaman, N.; Dhar, M.M.; Tetrahe-
dron Lett. 1972, (40), 4125-8. Chem. Abstr. 78, 15118d,
(1973).
- (94) Wolkowski, Z. W.; Tetrahedron Lett. 1971, 80 (1-2), 3-7.
Chem. Abstr. 75, 42854k, (1971).

- (95) Wineburg, J. P.; Swern, D.; J. Amer. Oil Chem. Soc. 1973, -
50 (5), 142-6. Chem. Abstr. 79, 17691e, (1973).
- (96) Armarego, W. L. F.; Batterham, T.J.; Kernshaw, j. R. Org.-
Magn. Resonance. 1971, 3(5), 575-82. Chem. Abstr. 76, - -
39920u, (1972).
- (97) Iwamura, H.; Tsuchimoto, M.; Mishimura, S.; Chem. Lett. —
1972, (11), 1073-6. Chem. Abstr. 78, 28708w, (1973).
- (98) Ekong, D. E. U.; Okogen, J. I.; Shok, M.; J. Chem. Soc. —
Perkin Trans. I. 1972, (5), 653-5. Chem. Abstr. 76, - -
127190m, (1972).
- (99) Hinckley, C. C.; Klots, M. R.; J. Amer. Chem. Soc. 1971, -
93 (10), 2417-20. Chem. Abstr. 75, 13147b. (1971).
- (100) Hart. H.; Love, G.; Tetrahedron Lett. 1971, 7, 625-8.
- (101) Sievero, R. E.; Rondeaw, R. E.; U. S. Air Force Syst. Co—
mmand, Aerosp. Res. Lab., Tech. Doc. Resp. 1970, ARL 70—
0285, 26 pp. Chem. Abstr. 75, 27926s, (1971).
- (102) Moss, G. P.; Briggs, J.; Hart. F. A.; Randall, E.W.; J. -
Chem. Soc. D. 1971, (7), 364-5. Chem. Abstr. 75, 28017h,
(1971).
- (103) Smith, W. B.; Deanenport, D. L.; J. Magn. Resonance. 1972,
6 (2), 256-7. Chem. Abstr. 76, 133902m, (1972).
- (104) Gillen, M.; Goffin, N.; Topart, J.; J. Organometal. Chem.
1971, 32 (2), C 38- C 40. Chem. Abstr. 76, 13310v. (1972).
- (105) Evans, D. F.; Wyatt, M.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972,

- (6), 312-13. Chem. Abstr. 76, 160573m, (1972).
- (106) Whitesides, G. M.; Lewis, D. W.; J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93 (22), 5914-16. Chem. Abstr. 76, 3290z, (1972).
- (107) Goering, H.; Eikenberry, J.; Koerner, G.; J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93 (22), 5913-14.
- (108) Dongala, E. B.; Solladie-Cavallo, A.; Solladie, G.; Tetrahedron Lett. 1972, (41), 4233-6. Chem. Abstr. 78, -- 28717y, (1973).
- (109) Stensio, K.E.; Ahlin, U.; Tetrahedron Lett. 1971. (49), - 4729-32. Chem. Abstr. 76, 45319w, (1972).
- (110) U. Köbler; Z. Physik 1971, 247, 289-303.
- (111) Seebach D.; Ehrig, V. 1972, II (2), 127-8. Chem. Abstr. - 76, 112608e, (1972).
- (112) Schiemens, G.P.; Rast, H.; Tetrahedron Lett. 1971, (48) 4685-8. Chem. Abstr. 76, 58451h, (1972).
- (113) Huber, H.; Seeling, J. Helv. Chim. Acta 1972, 55 (I), - 135-8.
- (114) Gansoue, O.A.; Loeffler, P.A.; Davis, R.E.; Willeott, M.-R.; Leukinsk, R.E.; J. Amer. Chem. Soc. 1973, 95 (10), - 3390-2. Chem. Abstr. 79, 25355p. (1973).
- (115) Taylor, R.; Craig; Walter, D. B. Tetrahedron Lett. 1972, - (I), 63-6.

- (116) Caple, R.; Kuo, Shu Chem. Tetrahedron Lett. 1971, (46), 4413-16.
- (117) Bhacca, N.S.; Ahmad, N.; Selvin.J.; Wonder, J.D.J. Chem.—Soc. 1971, 93 (10), 2564-5.
- (118) Montaudo, G.; Finocchiaro, P.; J. Org. Chemical 1972, 37 (22), 3434-9.
- (119) Fraser, R. R.; Stathers, J.B.; Tan, C.T.; J. Magn. Reso—
nance 1973, 10 (1), 95-7.