

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

E S T A N O C E N O

JORGE HECTOR VAZQUEZ ROJAS

370

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1 9 7 5



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.

LAB. Tesis

AÑO 1975

FECHA M-1 BY 8 3476



3011024

Jurado asignado originalmente

según el tema:

PRESIDENTE JACOBO GOMEZ LARA

V O C A L ANTONIO CAMPERO CELIS

SECRETARIO ALBERTO OBREGON PEREZ


1er. SUPLENTE DARIO R. PEREZ PRIEGO

2do. SUPLENTE MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE QUIMICA

PISO 11o. TORRE DE CIENCIAS

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: JORGE HECTOR VAZQUEZ ROJAS 

NOMBRE DEL ASESOR DEL TEMA: JACOBO GOMEZ LARA 

Mi agradecimiento al

Dr. Jacobo Gómez Lara

por su valiosa asesoría, así
como al

Dr. Antonio Campero Celis

por la estimable aceptación
del tema.

Agradezco gentilmente a

Ernestina

por su ayuda y estímulo en
la elaboración del presen-
te trabajo.

I N D I C E

	Pág.
1.- INTRODUCCION.....	1
2.- GENERALIDADES.....	3
3.- ESTRUCTURA ELECTRONICA Y ENLACE.....	16
4.- METODOS FISICOS DE ANALISIS.....	27
5.- CONCLUSIONES.....	38
6.- BIBLIOGRAFIA.....	40

1.- INTRODUCCION.

El fin que se persigue en el presente trabajo es realizar un estudio monográfico del ESTANOCENO, uno de tantos ejemplos de la interrelación entre dos ramas diferentes.

Es difícil precisar los límites entre la química orgánica y la inorgánica pues se presentan casos en los que ambas se entrelazan. En la actualidad, las dos se han aproximado más con el desarrollo de los compuestos denominados organometálicos.

Uno de los grupos de compuestos organometálicos de particular interés y de mucha importancia es el de aquellos en los que interviene el magnesio. (1)

Corrientemente, no resulta fácil sinterizar en una sola etapa una molécula complicada a partir de otras más sencillas sino que en general se necesitan varios pasos.

Los reactivos de Grignard u organomagnesianos (2) son intermedios fundamentales en estos procesos y presentan una gran ventaja sobre muchas otras sustancias intermedias utilizadas en síntesis, que consiste en que no es necesario aislar el reactivo antes de la etapa siguiente, sino que suele utilizarse en el mismo medio de reacción. La química organometálica ha tenido gran desarrollo desde su descubrimiento en 1840 (3, 4) y floreció aún más al aparecer en 1900 (5, 6) el reactivo de Grignard, mediante el cual fué posible realizar variadas síntesis orgánicas y organometálicas.

En 1951 (7) se encontró un nuevo tipo de compuesto al hacer reac--

cionar bromuro de ciclopentadienilmagnesio y cloruro férrico en éter.

Miller, Tebboth y Tremaine elaboraron ⁽⁸⁾ el mismo compuesto al hacer reaccionar el ciclopentadienido en forma de vapor más hierro reducido a una temperatura de 300 grados centígrados. Poco después del descubrimiento de éste nuevo compuesto orgáno-hierro; Woodward, Rosenblum y Whiting encontraron que se llevaba a cabo la reacción de Fridel-Crafts ⁽⁹⁾ y sugirieron el nombre de ferroceno como resultado de su reactividad aromática; más tarde se generalizó el nombre de metallocenos a todos los compuestos cuyas características fueran similares. Por ejemplo, cromoceno $\text{Cr} (\text{C}_6\text{H}_6)_2$, uranoceno $\text{U} (\text{C}_8\text{H}_8)_2$, ESTANOCENO $\text{Sn} (\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

2.- GENERALIDADES.

2.1.- Preparación de los compuestos organometálicos. (10,11,12,13).

Para dicha preparación generalmente es necesario que las reacciones correspondientes se lleven a cabo en ausencia total de oxígeno. Esto se logra trabajando al vacío o en atmósfera inerte ya sea nitrógeno, argón o a veces CO₂.

Los disolventes empleados son: éter, tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados, siempre degasificados y anhidros.

Los materiales iniciadores, deben ser compuestos metálicos que sean solubles en disolventes orgánicos, ya sean comerciales o preparados y cuya reducción sea factible en las condiciones de la reacción.

La síntesis de compuestos de ciclopentadienilos metálicos, a partir de ciclopentadieno se lleva a cabo bajo una amplia variación de condiciones; dependiendo de las propiedades de los reactivos metálicos.

Estas reacciones pueden ser realizadas en fase vapor a temperaturas tan altas como 600 °C o en fase líquida en presencia de un disolvente a 25 °C e inclusive a temperaturas abajo de los cero grados centígrados.

Los compuestos metálicos de ciclopentadienilo se aíslan mejor por sublimación, si la reacción ha sido en fase vapor o bien por cristalización si la reacción ha sido efectuada en solución.

Casi todos los métodos sintéticos de compuestos metálicos de ciclo pentadienilos requieren la preparación del ciclopentadieno a partir de dicitopentadieno, que es el producto comercial y más estable. Esto se hace por la depolimerización térmica del dicitopentadieno (14) a más de 180 °C. El producto debe ser guardado a bajas temperaturas para prevenir la dimerización a dicitopentadieno porque el ciclopentadieno es inestable a temperatura ambiente.

Para la depolimerización del dicitopentadieno se utiliza algún disolvente con punto de ebulición entre 180 °C y 350 °C, el cual no reaccione con el ciclopentadieno, para ser utilizado como medio de transferencia de calor para el desarrollo satisfactorio del proceso de depolimerización.

El dicitopentadieno es añadido a reflujo al disolvente a una velocidad de 100-300 $\frac{\text{ml}}{\text{hr}}$.

La depolimerización es casi instantánea, los vapores pasan a través del primer condensador, produciéndose la condensación en el segundo. El ciclopentadieno se recoge en un recipiente enfriado con hielo; el primer condensador previene la contaminación del ciclopentadieno con el disolvente.

En forma general (15) existen dos métodos para la preparación de los bisciclopentadienilos metálicos; es decir:

Primer método. Utiliza el reactivo de Grignard (16) $(\text{C}_5 \text{H}_5 \text{MgX})$

donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots$

Segundo método. La reacción se efectúa entre la sal metálica y el ciclopentadienuro de sodio $(\text{C}_5 \text{H}_5 \text{Na})$ (17)

En el método Grignard, el cloruro ó bromuro de ciclopentadienilmagnesio se prepara a partir de soluciones de cloruro de n-propilmagnesio o bromuro de etilmagnesio en éter, respectivamente.

La cantidad teórica del ciclopentadieno obtenida del diciticlopentadieno se añade al reactivo de Grignard (en algunos casos la mayor parte del éter se desplaza con benceno) y la mezcla se calienta -- hasta que cese el desprendimiento de gas (aproximadamente una hora).

La solución se enfría y se agrega lentamente la sal metálica mezclada con benceno o éter; agitando vigorosamente y enfriando con hielo. En el segundo método el ciclopentadienuro de sodio, se prepara añadiendo el sodio finamente dividido en tetrahydrofurano o dimetil "cellosolve", a la cantidad teórica de ciclopentadieno.

La mezcla se agita hasta que cesen los humos; el resultado es una solución naranja, la cual se enfría. Se agrega lentamente el disolvente más la sal metálica agitando rápidamente y enfriando con hielo.

El tetrahydrofurano ⁽¹⁸⁾ puede ser purificado poniéndolo a reflujo sobre hidróxido de potasio sólido y destilando con hidruro de aluminio y litio.

Además el tetrahydrofurano puede ser reemplazado por dimetoxietano. Los informes acumulados han indicado que tanto uno como otro disolvente pueden librarse convenientemente de agua, alcoholes y cantidades moderadas de peróxidos; pasando el solvente comercial a través de una columna de Linde Air Products "Molecular Sieves" (2 pul

gadas de diámetro por 3 pies de longitud) a una velocidad de 100-ml por minuto aproximadamente.

Bajo muy buenas condiciones el ciclopentadienuro de sodio (18) da soluciones de color amarillo pálido o naranja.

Pequeñas cantidades de aire dan soluciones rojas o púrpuras.

Si se usa 1,2-dimetoxietano, en el cual el ciclopentadienuro de sodio es menos soluble que en tetrahidrofurano; se obtendrán cristales blancos.

2.2.- Métodos de preparación del ESTANOCENO.

2.2.1.- Según Gilman (19), el método general para la preparación de compuestos organoestaño, es la reacción entre el halogenuro estánico y el reactivo de Grignard:



2.2.2.- Paul Pascal (20) formula que la reacción del bromuro de ciclopentadienilmagnesio en proporciones convenientes sobre cloruro estánico formará entonces los compuestos del tipo -

$(C_5 H_5)_n SnCl_{4-n}$ y que el término limitante $Sn (C_5 H_5)_4$ no puede ser obtenido en un estado de pureza aceptable, tal vez por efectos estéricos.

2.2.3.- G. E. Coates (21) y colaboradores postulan que los métodos generalmente más útiles en el laboratorio son aquellos que usan derivados de los metales más electropositivos, es decir: Grignard, Organo-litio ó reactivos de aluminio para la prepara-

ción de los compuestos órgano-estaño y de los demás elementos del grupo IV B.

2.2.4.- Von E. O. Fischer y H. Grubert ^(22,23) realizaron la obtención de la siguiente manera:



y al producto lo trataron con dimetilformamida y lo purificaron a través de la sublimación.

2.2.5.- Coates ⁽²⁴⁾ menciona la preparación del ESTANOCENO divalente y tetravalente, así como de algunos derivados $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnO}_3$, a partir de $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ y de bromuro de ciclopentadienilmagnesio con el halogenuro de estaño tetravalente, apropiado; estableciendo que --son aún menos estables que los compuestos divalentes.

2.3.- Diferentes tipos de Metalocenos. ⁽²⁵⁾

Entre las propiedades más importantes de este tipo de compuestos --se encuentra la naturaleza de la unión entre el metal o metaloide-- y el anillo del ciclopentadieno, la cual puede ser explicada por --diferentes modelos de unión; los iónicos y los covalentes.

2.3.1.- Compuestos iónicos.

Los derivados del ciclopentadieno de carácter iónico son conocidos desde 1910, con el ciclopentadienuro de potasio; estos derivados --son llamados ciclopentadienuros para enfatizar su naturaleza ionica ⁽¹⁾ y distinguirlos de los compuestos covalentes.

Wilkinson ⁽¹⁸⁾ ha presentado diversas reacciones químicas para dis

tinguir los compuestos iónicos de los covalentes.

Los ciclopentadienuros son sensibles al aire y reaccionan vigorosamente con agua para librar ciclopentadieno, reaccionan con CO_2 para formar ácidos carboxílicos, con cetonas para dar fulvenos fuertemente coloridos. La resonancia magnética nuclear de gran resolución y la espectroscopía son muy útiles para distinguir ciclopentadienuros de compuestos ciclopentadienilos.

Los derivados iónicos presentan una geometría en el estado sólido similar a la de los compuestos covalentes.

2.3.2.- Compuestos covalentes.

Existen dos tipos de compuestos covalentes; los de unión tipo sigma y los de unión tipo pi.

Los compuestos de unión tipo σ están caracterizados por tener momento dipolar y por la complejidad de las frecuencias de vibración C-H en el espectro infrarrojo.

Los metallocenos de Hg, Sn, Pb presentan momento dipolar.

Son muy pocos los que presentan éste tipo de unión, un ejemplo es el dicitlopentadienil-estaño.

Compuestos de unión tipo π ; una unión de esta naturaleza se presenta como resultado de una interpenetración de la nube electrónica del anillo ciclopentadienilo con los orbitales "d" del metal lo que se puede considerar una unión tipo π . La magnitud de esta superposición ha estado sujeta a considerables disputas durante los recientes años.

2.3.3.- Compuestos σ -ciclopentadienilos de estaño. (26)

La tabla I muestra algunas propiedades de los compuestos SIGMA de-ciclopentadienilo de estaño. (Ver tabla I).

2.4.- Compuestos Organoestaño.

Los compuestos organometálicos que contienen el grupo ciclopenta--dienilo han sido reportados frecuentemente.

Sin embargo, el interés reciente en los derivados de ciclopentadie--no ha sido centrado primariamente alrededor de la preparación y --propiedades del ciclopentadienil-hierro (ferroceno) y sus deriva--dos análogos.

La información acumulada en ésta área ha sido revisada; (25) pero--muy poco se conoce de los derivados del ciclopentadienilo de los --metales del grupo IV B, por ejemplo compuestos de organo-estaño de éste tipo se menciona en una patente; pero dicha referencia no es--pecifica los elementos de los que está formado solamente informa --la preparación y propiedades de algunos compuestos organo-estaño, --que contienen el grupo ciclopentadienilo y el indilo.

En una preparación reciente de derivados de ciclopentadienil-esta--ño se observa que van del amarillo pálido al amarillo canario, de--pendiendo del número de ciclopentadienilos en la molécula.

TABLA I

Propiedades de algunos derivados σ -orgánicos
del Sn II y Sn IV.

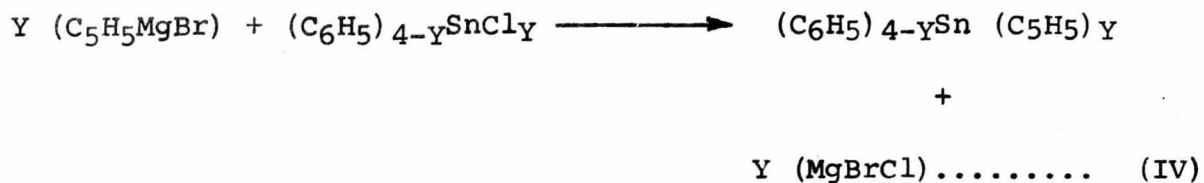
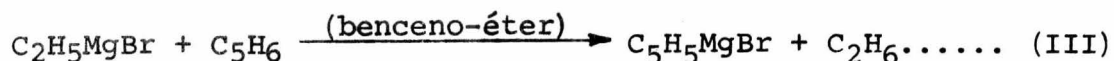
COMPUESTO	PUNTO DE FUSION	COLOR
Δ -Cp ₂ Sn	104-5 °C	BLANCO
Δ -CpSn ϕ ₃	130-31 °C	AMARILLO
Δ -CpSn ϕ ₂	106- °C	AMARILLO
Δ -Cp ₃ Sn ϕ	64-65 °C	AMARILLO
Δ -Cp ₃ Sn (?)	71-73 °C	AMARILLO
Δ -ind Sn ϕ ₃	129-30 °C	AMARILLO PALIDO
$(\Delta$ -ind) ₂ Sn ϕ ₂	108-10 °C	AMARILLO
	116-17 °C	PALIDO

Cp = Ciclopentadienilo

ϕ = Fenilo

ind= indinilo

Es decir:



en donde Y = 1, 2, 3, y 4, respectivamente.

Además se observa que al final estos compuestos llegan al café obscuro.

Poco antes del descubrimiento del reactivo de vinilo (es decir el Grignard, $\text{CH}_2\text{:CHMgX}$), ⁽²⁸⁾ solamente se conocían unos cuantos compuestos de vinil-estaño.

En 1930 Kraus y Neal ⁽²⁹⁾ reportan estudios, indicando que han logrado formar el trimetilvinil-estaño.

Dietmar ⁽³⁰⁾ y colaboradores realizaron la síntesis de compuestos de aril vinilestaño y aliltrimetilestaño por el método Grignard -- ($\text{CH}_2\text{:CHMgX}$). Con la excepción del trifenilvinil-estaño; los compuestos de tetraorganoestaño con el grupo $\text{CH}_2\text{:CH-Sn}$ son líquidos e incoloros, con alta estabilidad térmica.

El primer reporte de un compuesto R_2Sn fué hecho por Lowig ⁽³¹⁾ -- quien trató una aleación de sodio y estaño con yoduro de etilo y obtuvo el dietilestaño, así como el yoduro de trietil estaño y el -- hexaetil-estaño.

Un número de compuestos R_2Sn han sido reportados (ver tabla II).

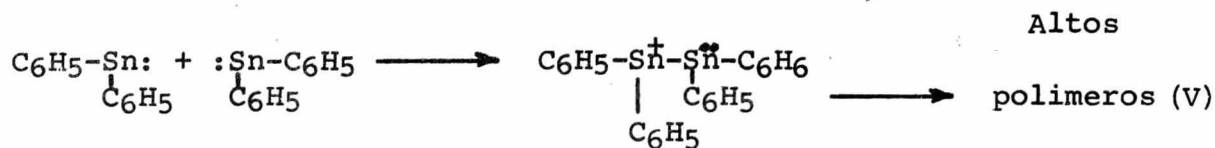
Estos compuestos son usualmente poliméricos; sólo en algunos casos

TABLA II

COMPUESTOS R_2Sn	PUNTO DE FUSION
BIS(METILCICLOPENTADIENIL)ESTAÑO	?
DI-2-BIFENILILESTAÑO	169-170 °C
DIBUTILESTAÑO	140-143 °C
DI TERT-BUTILESTAÑO	200-270 °C
DICICLOHEXILESTAÑO	176-178 °C
DICICLOPENTADIENILESTAÑO	104-105 °C
DIETILESTAÑO	61 °C
DIMETILESTAÑO	30 °C
DI-1-NAFTILESTAÑO	200 °C
DI-9-FENANTRILESTAÑO	179-180 °C
DIFENILESTAÑO	126-130 °C
DI-n-PROPILESTAÑO	44 °C
DI-p-TOLILESTAÑO	111.5 °C
DI-2-5-XILILESTAÑO	157 °C

Puntos de fusión de algunos derivados orgánicos sólidos de estaño II.

monoméricos, los cuales lentamente polimerizan al inicio de su obtención; una de las interpretaciones más apropiadas para la polimerización del difenilestano puede ser bosquejada como sigue:



El método más usado para la preparación de compuestos R_2Sn es la reacción del reactivo de Grignard es decir, como cloruro de estaño II y etil-éter; usando como disolvente tetrahidrofurano ó una mezcla éter-benceno.

Frankland fué el primero en usar la reacción entre un metal y un dihalogenuro de organoestaño; esto es, que obtuvo el dietilestano a partir de dicloruro de dietilestano y zinc:



Chambers y Schener han preparado difenilestano a temperatura ambiente, ésto lo lograron calentando el dihidruro de difenilestano:



En general, los compuestos R_2Sn al estado sólido son amarillos y en solución con disolventes orgánicos van del amarillo al rojo.

Los compuestos R_2Sn funden normalmente entre 100°C y 200°C .

Las medidas de infrarrojo, R.M.N., U.V., y el momento dipolar, indican una estructura tipo sandwich angular para el deciclopentadienil-estaño (ESTANOCENO) y también para el bismetilciclopentadienil

estaño. Los compuestos R_2Sn se oxidan al aire, aún más rápidamente cuando están en solución y por la acción de la luz.

2.4.1.- Usos. (32)

Cuando fué posible la comercialización de los compuestos de organo-estaño, aproximadamente entre 1940-1942; los estudios de toxicología realizados, no se pudieron publicar por falta de financiamiento, hasta que la Tin Research Institute los reportó en 1955, siendo dos grupos prominentes los que efectuaron dicho esfuerzo (en Inglaterra; Medical Research Council Laboratories y en Francia; la Universidad de TOULOUSE).

Stoner, Barnes y Duff (33) examinaron los efectos tóxicos de una serie de compuestos dialquil-estaño; a su vez comparando los resultados con los obtenidos en los compuestos de trialquil-estaño.

Kerr y Walde (34) encontraron que el dilaurato de dibutilestaño y el maleato de dibutilestaño, así como muchos otros ésteres de organo-estaño de ácidos orgánicos monobásicos y dibásicos son excelentes agentes de control veterinario en infecciones causadas por distintas clases de parásitos en las aves de corral.

Los descubrimientos de Vander Kerk y Luijten (35) sobre los compuestos de organoestaño ha sido como estabilizador de los cloruros plásticos del polivinilo; además, como antioxidantes en el caucho, catalizadores tipo Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas y como plaguicida en el campo de la agricultura, así como ingredientes activos en ciertas medicinas veterinarias.

Recientemente, se ha encontrado aplicaciones a los compuestos orga
no-estaño referente a la Microbiología y Parasitología Médica. (36, 37)

3.- ESTRUCTURA ELECTRONICA Y ENLACE.

Los bisciclopentadienilos tambien han sido discutidos en términos - de la teoría del orbital molecular. (38)

El interés por estas moléculas y su continua proliferación indujo - a un mejor y más detallado examen de su estructura, por lo tanto -- ésto fué adelantado por Dunitz y Orgel así como por Jaffé. (39)

Ellos ofrecen también una oportunidad para ilustrar los principios- por medio de los cuales los argumentos de simetria son usados para- elucidar propiedades electrónicas.

Ahora bien, el uso de la teoría de grupos en la resolución de pro-- blemas de alta simetría ha sido útil, tanto a la química cuántica,- como a los científicos que han tratado de explicar el enlace y la - estructura de los bisciclopentadienilos.

Antes de mencionar lo postulado por Wilkinson y Fischer, referente- al tipo de enlace y estructura del estanoceno; vamos a describir -- brevemente la configuración electrónica del estaño metálico y la de los anillos de ciclopentadienilo.

Aquí la descripción que interesa estudiar es cuando el estaño se en- cuentra en estado de oxidación II ya que también presenta el estado IV.

3.1.- En base a su configuración electrónica exterior nosotros po-- demos predecir ó bosquejar cuatro formas del estaño para formar en- laces en el estado de oxidación II. (40)

3.1.1.- Por pérdida de los dos electrones 5p para formar el ión estano $\text{Sn}^{(2+)}$.

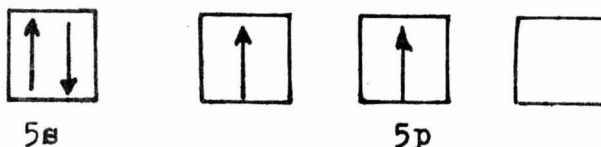
3.1.2.- Por el uso de los dos electrones para la formación del enlace covalente.

3.1.3.- Formación de complejos.

3.1.4.- Por superposición directa de un orbital del átomo de estaño sobre un orbital vacío de una especie aceptora.

Para una generalización del caso ESTANOCENO interesa el 3.1.2. y el 3.1.3.-

Por lo tanto, el párrafo 3.1.2 describe los compuestos covalentes de estaño II en términos convenientes de hibridación de los orbitales del átomo metálico; así, el estado fundamental electrónico del estaño es $5s^2 5p^2$

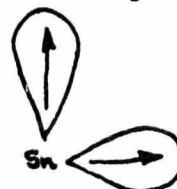


y el elemento puede formar compuestos covalentes en el estado II.

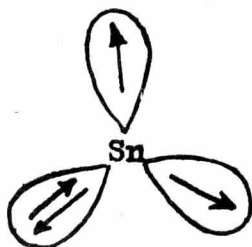
Por el uso de los dos electrones no apareados.

La esteoquímica de la molécula formada dependerá de la hibridación de los orbitales de valencia.

Si el orbital 5s no se incluye en la hibridación; el ángulo de enlace en la molécula deberá ser aproximadamente de 90 grados; es decir orbitales p puros



pero si los orbitales s son incorporados a la hibridación (sp^2), el ángulo de enlace será aproximadamente de 120 grados, como se ve en-

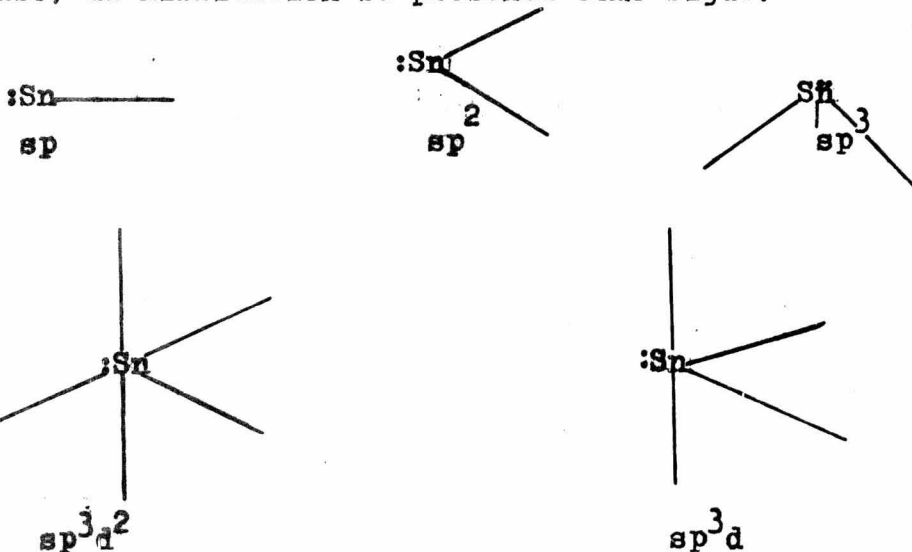


El enlace covalente será de importancia en materiales de estaño II- al estado de vapor y líquido.

3.1.3.- Complejos de estaño.

Es posible predecir su configuración electrónica a partir del ión - estanoso, en el cual la hibridación del átomo metálico se adapta a cada clase de complejo a estudiar.

En cada caso, la hibridación se presenta como sigue:



Una vez más, el enlace puede ser discutido desde el punto de vista covalente ó electrostático y la selección del mejor argumento para su uso varía de compuesto a compuesto.

3.2.... La estructura de los ciclopentadienilos. (41)

Los puntos fundamentales de estos compuestos son:

3.2.1.- La alta simetría del ión $C_5H_5^-$ que permite que se extiendan alrededor del anillo orbitales de baja energía.

3.2.2.- Existe la posibilidad de formar enlaces entre éstos orbitales; y los orbitales de los elementos metálicos, los cuales deberán tener la simetría apropiada para poder combinarse.

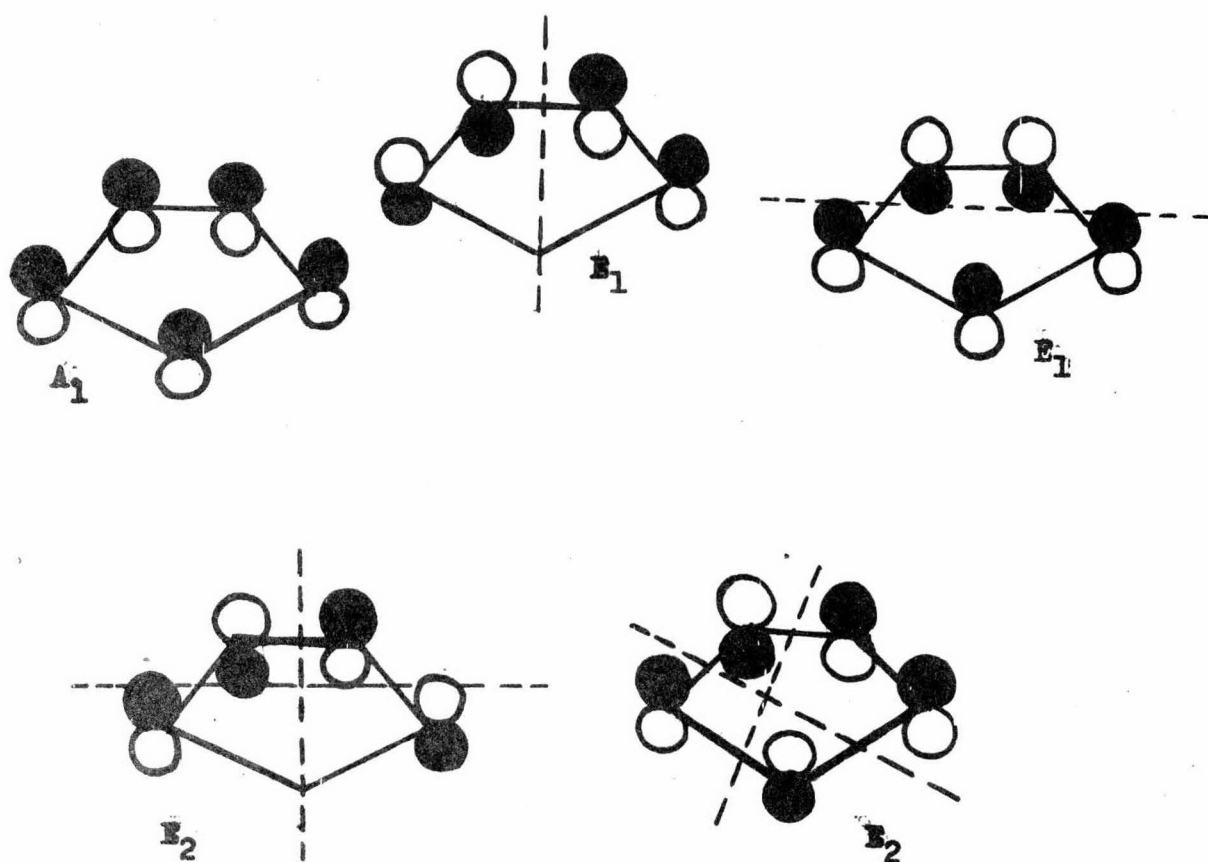
Hay 5 electrones en cada anillo de ciclopentadienilo, además cada anillo está constituido por los 5 orbitales atómicos P_z , respectivamente.

Estos caen dentro de tres grupos; los cuales difieren en sus propiedades de simetría, con respecto a la rotación alrededor de un eje perpendicular al anillo, y que pasa a través de su centro.

En orden creciente de energía, estos orbitales tienen la siguiente simetría, designada por A_1 , E_1 y E_2 ; los cuales son bosquejados en la figura 1.

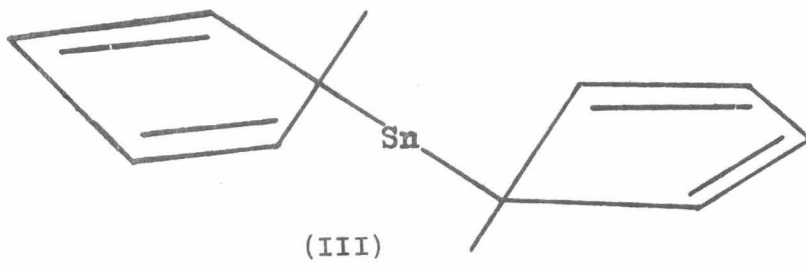
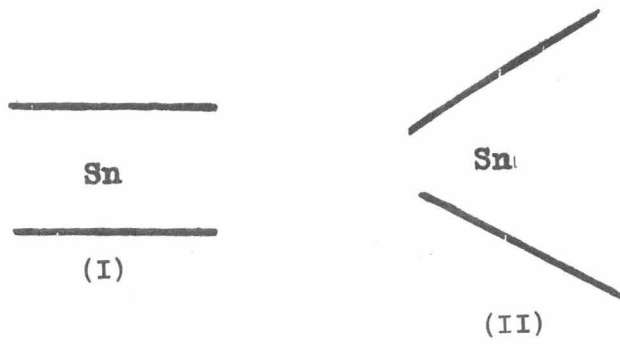
Así, Wilkinson⁽⁴²⁾ y sus colaboradores establecieron en forma correcta que debería ser posible distinguir teóricamente entre estructuras (I) (simetría D_{5d} y D_{5h}), (II) (simetría C_{2v}) y III, la cual deberá ser angular (C_1 , C_{2v} ó de baja simetría); (Ver figura 2).

FIGURA 1.



Orbitales moleculares del ciclopentadienilo en términos de los orbitales atómicos P_z.

La diferencia en el signo para la función de onda está indicada por las áreas sombreadas y no sombreadas.

FIGURA 2.

Se han establecido para el estanoceno la estructura II y para el ferroceno la estructura I.

La estructura III puede ser excluida, porque se observa un número de bandas muy poco intensas en el espectro de infrarrojo.

Aceptando que la estructura sea angular (II), se puede asumir una configuración no lineal YXY para las moléculas, si un ligando de ciclopentadienilo es considerado como un punto de masa Y; la constante de fuerza del enlace metal-anillo puede tomarse como una aproximación para los demás diciticlopentadienilos metálicos que tengan la misma sensibilidad, esto es $1.5 \times 10^5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm.}}$ y un ángulo de aproximadamente 180 grados entre dos ejes perpendiculares a los planos de los anillos, (el cálculo se realizó utilizando una fórmula similar a la de Herzberg)⁽⁴⁴⁾, demostrando que el ESTANOCENO tiene estructura angular del tipo II.

Por otro lado Fischer y sus colaboradores⁽⁴³⁾ apoyados en lo realizado por Wilkinson; efectuaron los mismos estudios y los resultados obtenidos los relacionaron con los logrados por Wilkinson; sugiriendo para el ESTANOCENO una estructura de enlace (Sigma) (IV), ver figura número tres; esta tesis fué apoyada por el momento dipolar del compuesto, cuyos valores son los siguientes:

$\mu (\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2) = 1.02 \pm 0.06_D$ siendo tomado el valor de $P_A = 0.1 P_E$.

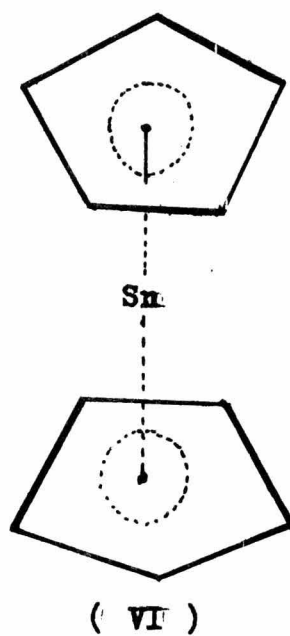
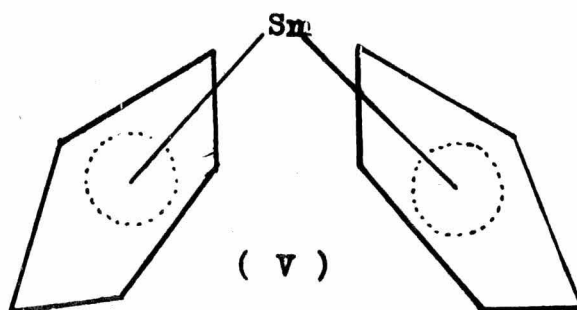
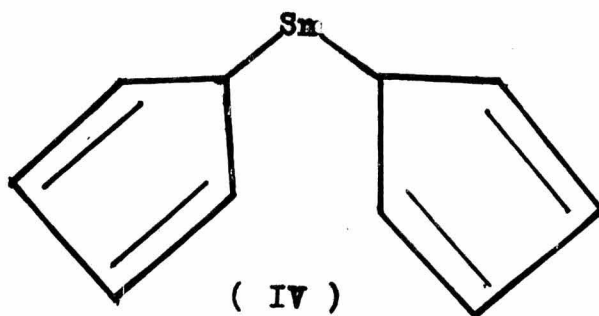
El que ésta estructura era improbable, fué demostrado posteriormente por las medidas realizadas por Lindstrom y Barush⁽⁴⁵⁾ a su espectro de infrarrojo en solución CCl_4 .

La marcada similitud del espectro de infrarrojo de los compuestos de estaño y ferroceno fué confirmada, mostrando que los dos compuestos tienen una estructura sandwich; sin embargo hay dos posibilidades para los ciclopentadienilos de estaño, primeramente una estructura sandwich axial tipo ferroceno (VI) y una estructura sandwich angular (V) (Ver figura 3), teóricamente es posible distinguir entre estas posibles estructuras a partir de estudios infrarrojo.

La estructura sandwich angular es la primera de su clase conocida y presenta el problema interesante, de como considerar el enlace, por ejemplo se puede suponer que el $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ es similar a los halogenuros gaseosos de estaño, los cuales tambien tienen una estructura angular⁽⁴⁶⁾. En estos compuestos el estudio se realizó por medio de la difracción electrónica.⁽⁴⁷⁾

El átomo de estaño puede considerarse en estado de hibridación sp^2 ; dos orbitales híbridos, de los cuales cada uno contiene un electrón; pueden entonces superponerse con un orbital de cada anillo conteniendo un electrón para formar dos enlaces covalentes, inclinados uno con respecto a otro. El tercer orbital híbrido sp^2 entonces tendrá el remanente; es decir un par de electrones. Por supuesto la hibridación completa tal vez no ocurra porque el par de electrones tendrá más carácter s y los orbitales de enlace más carácter p.

La misma estructura angular debera esperarse a partir de conside--

FIGURA 3.

raciones de repulsión electrostáticas entre los electrones de enlace y los de no enlace. ⁽⁴⁸⁾ Además un sandwich axial de tipo ferroceno es improbable ya que tal estructura con enlaces híbridos sp lineales tendría los electrones de no enlace en los orbitales degenerados P_x y P_y , que, recordando la regla de Hund; provocarían en el estado fundamental un triplete, el cuál no se observa aquí.

Con respecto a los orbitales de los anillos de ciclopentadienilos, los cinco electrones pueden ser asignados a A_1 , E_1 , y E_2 en ese orden de energía, por lo tanto la distribución electrónica en su estado fundamental es A_1^2, E_1^3, E_2^0 .

Como A_1 es el único orbital con la simetría apropiada para combinarse con los orbitales híbridos del metal, para que el enlace ocurra, un electrón de A_1 debe ser promovido hacia E_1 .

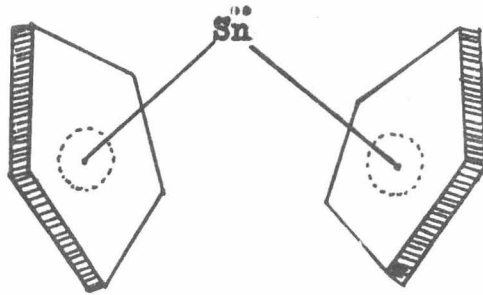
Este A_1 parcialmente lleno puede entonces combinarse con el orbital metálico para dar un enlace (Sigma).

Hay además posibilidades de enlace secundario entre los **cuatro** orbitales E_1 de los dos anillos por un lado y el orbital vacío P_z y los orbitales "d" del metal por el otro. Esto impartiría algún carácter de enlace múltiple a las uniones metal-anillo; pero no afectará la libre rotación de los 2 anillos.

En resumen, el sandwich axial pertenece al grupo D_{5d} ; mientras el ángular tiene simetría mucho más baja (C_{2v}).

El infrarrojo y el momento dipolar ⁽⁴⁰⁾ nos muestra evidentemente que éstos compuestos tienen una estructura tipo sandwich ángular (ESTA-

NOCENO) y la R.M.N. es consistente con tal formulación:



4.- METODOS FISICOS DE ANALISIS.

4.1.1.- En base a la similitud del espectro infrarrojo, Ficher y sus colaboradores ⁽⁴²⁾ postularon una estructura tipo sandwich similar a la del ferroceno para el dicitopentadienilo de estaño y también para el de plomo; más adelante sugirieron que el momento dipolar de estos compuestos indicaba que los anillos se encontraban con cierto ángulo uno con respecto al otro.

Se relacionan y comparan los espectros de infrarrojo del dicitopentadienilo de estaño y de plomo, respectivamente, con otros valores anteriormente publicados, en el intervalo de 2 a 40 μ (μ =Momento dipolar en Debyes).

Los resultados son consistentes con las estructuras previamente sugeridas.

Para realizar tales ensayos, utilizaron las muestras de dicitopentadienilo de estaño y de plomo en estado puro, lográndolo mediante una sublimación y utilización inmediatamente después de ello; para medir su espectro de infrarrojo. El nujol empleado fué calentado por algunas horas al alto vacío y enfriado en atmósfera de nitrógeno -- puro.

Las medidas de infrarrojo fueron hechas en un espectro fotómetro -- "Perkin-Elmer" modelo 21 con sistemas ópticos de cloruro de sodio y de bromuro de cesio. Para reducir la desviación de la luz y la absorción de agua en la región del infrarrojo lejano se usa un filtro -- "reststrahlen"; tanto la muestra como el lugar donde se deposita pa

ra efectuar su espectro es lavado por decirlo así, con nitrógeno.

4.1.2. - Dave, Evans y Wilkinson⁽⁴³⁾; efectuaron medidas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, ultravioleta y momento dipolar a compuestos de dicitlopentadienilo de estaño y de plomo; así como a sus derivados. Las estructuras de estos compuestos son discutidos y presentan una evidente estructura angular tipo sandwich.

Para realizar dicha investigación; primero prepararon los compuestos de $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ y $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; los cuales son sintetizados por el método general, cuya reacción se efectúa entre el ciclopentadienuro de sodio con las sales anhidras metálicas en tetrahidrofurano.

Se encontró que los compuestos de estaño y plomo son muy sensibles a pequeños residuos de humedad, hallados en los solventes.

Para todas las medidas físicas realizadas, la muestra se secó sobre oxido fósforico ó hidruro de aluminio y litio durante 3 a 4 horas.

Para medidas de ultravioleta se realizó tal secado; pero siempre resultó una solución ligeramente turbia, por lo tanto fué necesario encontrar un secado apropiado ya sea con P_2O_5 ó LiAlH_4 por lo menos durante 24 horas al vacío, acompañado de una frecuente agitación magnética.

A todos los solventes empleados para las medidas espectrales fué necesario eliminarles el oxígeno por enfriamiento en aire líquido.

Estas medidas de infrarrojo fueron hechas en un espectrofotómetro "Perkin-Elmer" modelo 21 con óptica de CaF_2 , NaCl y KBr .

El espectro de R.M.N., fué medido a $40 \frac{\text{Mc}}{\text{Sec.}}$ en un espectrómetro

Varian Associates Modelo 4300 B con estabilizador.

Las medidas del momento dipolar fueron hechas a $25^\circ \pm 0.1^\circ$ por medio de un medidor de capacitancia; tal aparato es similar al descrito - por Sutton y Hill ⁽⁴⁹⁾, solamente que con una pequeña modificación. Todas las medidas del espectro visible y ultravioleta fueron hechas en un Spectrocar 4000 "Perkin-Elmer", usando celdas de sílice selladas al vacío y cuyo espesor es de 1.0 a 10 mm.

4.2.- ESTUDIOS MOSSBAUER DE ALGUNOS COMPUESTOS DE ESTAÑO.

Aunque los principales usos del efecto Mossbauer aparece en el campo de la física del estado sólido, hay propiedades como el momento-dipolar, así como el momento cuadupolar nuclear (QS) que se determinan por medio de la espectroscopia Mossbauer; ⁽⁵⁰⁾ recientemente los químicos han empleado la espectroscopia Mossbauer para examinar la configuración electrónica; es decir, medir la contribución de los electrones exteriores s en los metales usando para tal propósito el corrimiento químico ó isomérico (Is), también se ha usado para realizar estudios a compuestos organometálicos, así como en el área de metalurgia.

Empezaré por mencionar brevemente y en forma elemental que es la espectroscopia Mossbauer.

4.2.1.- La espectroscopia es el estudio de la absorción y/o emisión de la radiación electromagnética entre dos ó más niveles de energía; Por ejemplo, en la espectroscopia de absorción óptica, nosotros exa

minamos transiciones aproximadamente a $30,000 \text{ cm}^{-1}$; ésto es entre el estado fundamental y los niveles de energía (ó estados de excitación), en espectroscopía de infrarrojo la vibración se efectúa aproximadamente a 1000 cm^{-1} entre el estado fundamental y sus niveles de energía.

En espectroscopia de R.M.N. se efectúa a 0.002 cm^{-1} entre el espín nuclear y la interacción con el campo magnético del núcleo; así la espectroscopia Mossbauer es el estudio de la absorción de radiación electromagnética de rayos γ aproximadamente a 10^8 cm^{-1} entre el estado fundamental del núcleo y sus estados excitados: es decir la emisión de rayos γ (^{53,54}) de algunos cristales radiactivos debería realizarse en forma de rayas muy estrechas. Pero, en el instante de la emisión, los nucleos experimentan un retroceso, lo que supone una pérdida de energía para el cuanto emitido y se traduce en un corrimiento de frecuencia. Si todos los núcleos retrocedieron con la misma velocidad, el corrimiento sería el mismo para todos los cuantos γ , pero a causa de la agitación térmica por efecto Doppler, se presentan desigualdades que se traducen en un ensanchamiento de las rayas.

En 1958 Mossbauer observó, trabajando a bajas temperaturas (-190°C) que el retroceso producido por la emisión de cuantos afecta en bloque a todo el cristal; en este caso, el retroceso es insignificante de modo que no se tiene ensanchamiento (efecto Mossbauer).

Esto es de gran importancia, pues ofrece la posibilidad de tener ra

γ monocromáticos de alta precisión.

(55)

4.2.2.- Espectrómetro Mossbauer.

La mayoría de los efectos Mossbauer usan un movimiento de la fuente ó absorbente para producir la primera desviación a la energía de rayos γ .

El aparato usado para éste propósito, es generalmente manipulado en dos formas; la primera depende del manejo mecánico de la velocidad, con la cual se toman datos, al mismo tiempo en un solo punto; el siguiente consiste; en el manejo electromecánico, esto es variando la velocidad y almacenando los rayos γ los cuales serán controlados por medio de un analizador multicanal (Ver figura 4 y 5).

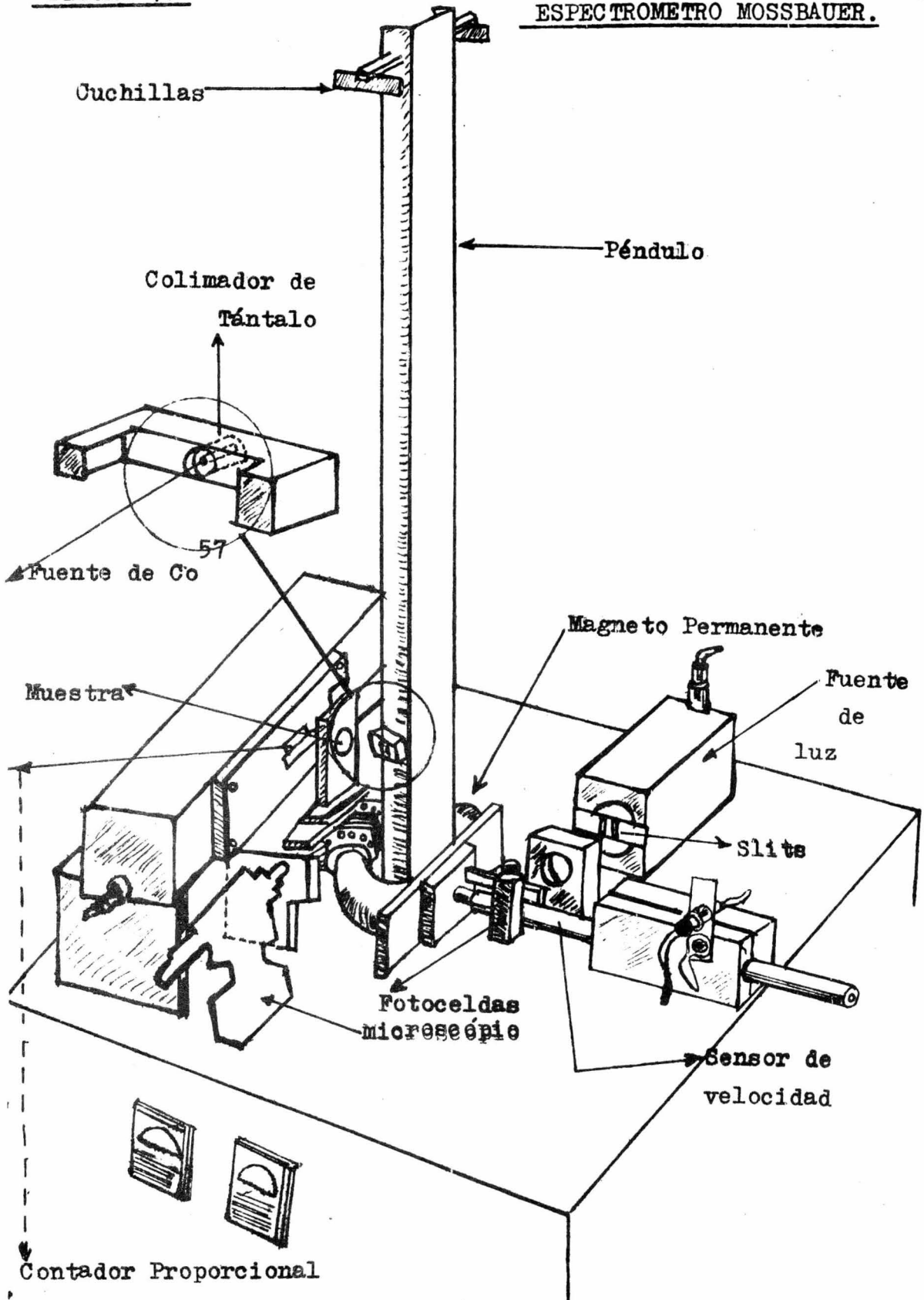
4.2.3.- Estudio del dicitlopentadienilestaño II en espectroscopia Mossbauer. (56)

En éste artículo se menciona la investigación del ESTANOCENO en fase gaseosa; dónde la resonancia Mossbauer del Sn ⁽¹¹⁹⁾ para el estado II es decir, para el Dicitlopentadienilestaño (II) se obtuvo valores para I_s igual a 1.05 ± 0.06 y para $Q_S = 1.20 \pm 0.06 \frac{\text{mm.}}{\text{sec.}}$.

Para obtener estos resultados la muestra se corre a 77°K empleando como fuente BaSn ⁽¹¹⁹⁾ O₃, observando que dichos valores caen a los lados del estaño β ó sea que el I_s del estaño β se toma como la línea divisora entre las dos valencias más comunes; esto es, todos los compuestos de estaño IV caen abajo de dicha línea y todos los compuestos de estaño II arriba.

FIGURA 4.

ESPECTROMETRO MOSSBAUER.



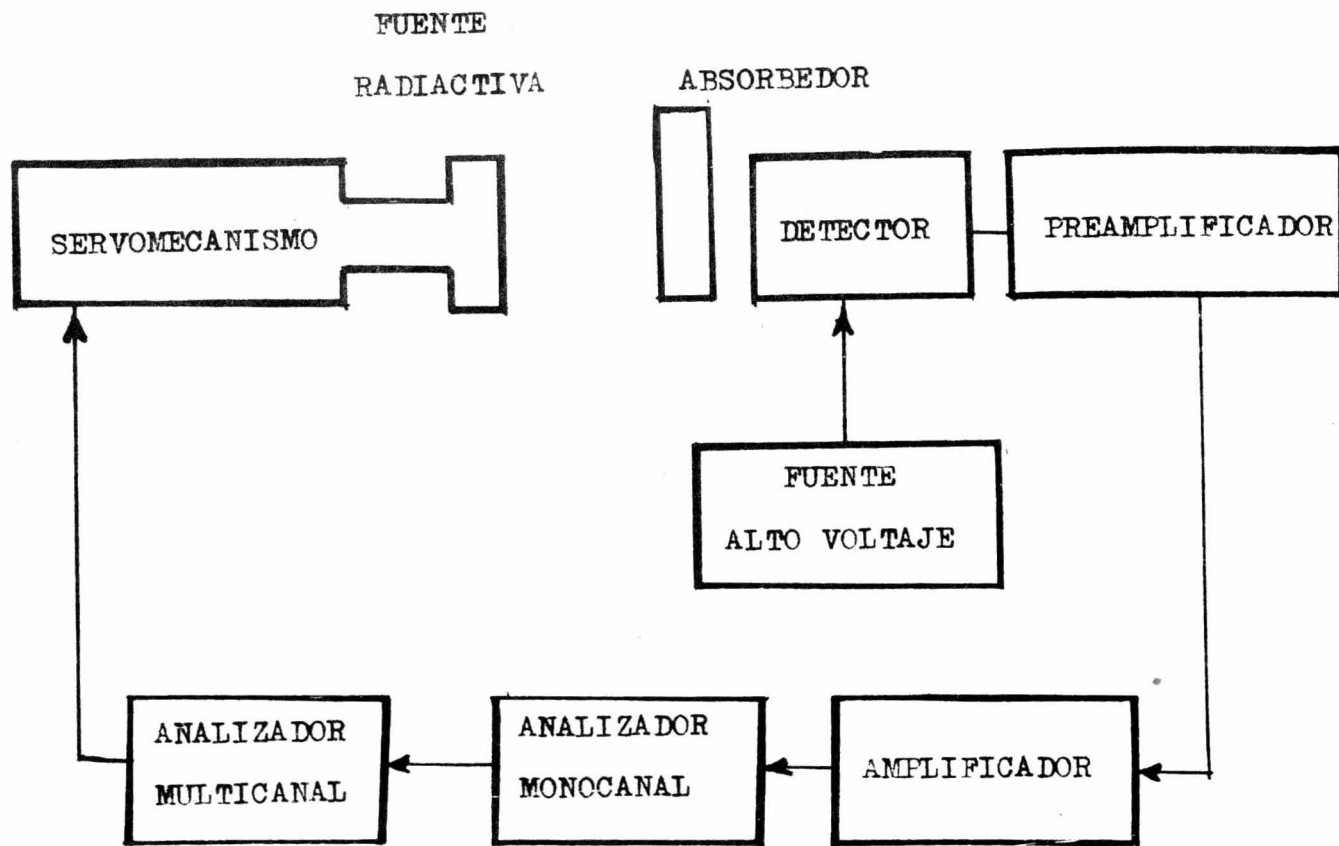


Figura 5.- Arreglo del espectrómetro Mössbauer.

Además para una mayor exactitud en los valores obtenidos se propuso tomar el valor del I_s para Sn⁽¹¹⁹⁾ igual a $2.65 \frac{\text{mm}}{\text{seg.}}$ con respecto a SnO₂ a la temperatura ambiente, esto es en base a que no existe una referencia estándar en la que se especifique un valor congruente para el Sn¹¹⁹ ya que varía de acuerdo al compuesto a estudiar.

4.2.4.- El efecto Mossbauer en compuestos de estaño II ⁽⁵⁷⁾

Un número de ensayos se han hecho para interpretar los resultados Mossbauer de algunos compuestos de estaño II.

Sin embargo no ha sido sugerida una explicación satisfactoria de las anomalías en la desviación química de los óxidos de estaño II, así como la de los fluoruros; además la correlación entre el Mossbauer y otros datos es pobre en lo referente al valor asignado, para la desviación química de un ión estanoso; es decir $5s^2$.

Además esto no es congruente con la solubilidad y la volatilidad de los compuestos de cloruro de estaño; tal vez se deba a una repartición del carácter iónico en la estructura de estos materiales ⁽⁵⁸⁾.

El espectro de los halogenuros y calcogenuros de estaño IV; se midieron a 80°k, en estos materiales se utilizó como absorbente el óxido de estaño IV, así como la fuente de estaño. ⁽⁵⁹⁾

El movimiento de la fuente es suministrado por medio de unas áspas; las cuales fueron diseñadas por T.E. Cranshaw ⁽⁶⁰⁾ y en el detector gamma, se uso un Scintillator de NaI (Tl) y una hoja de paladio, esto es para reducir la contribución de rayos "X" producidos por el estaño para que así la velocidad del conteo sea efectiva. Los materiales absorbentes se espolvorean y se comprimen entre el "Sellotape".

El espectrómetro se calibra antes y después de correr la muestra - por medio de un espectro natural de hierro⁽⁶¹⁾, usando como fuente⁽⁵⁷⁾ Co elaborado por la Stainless Steel.

4.2.5.- Investigación por medio de la espectroscopia Mossbauer, así como por medio de infrarrojo en compuestos de estaño IV⁽⁶²⁾.

Las investigaciones se realizaron a los fluorosulfatos de estaño IV y fluorosulfato de dicloro - estaño IV.

Los estudios se realizaron de la siguiente manera:

Primero, se registró el espectro de infrarrojo por medio de un espectrofotómetro "Perkin-Elmer 457", en la región de $4000-250\text{ cm}^{-1}$ - se usaron como rejillas los compuestos de AgCl, CsI.

El nujol y hexaclorobutadieno se prepararon en una caja de secado.

El espectro Mossbauer se obtiene a una aceleración constante, similar a la del espectrómetro, dicha velocidad electromecánica estará entrelazada en fase a un prisma analizador que operará al mismo tiempo. La radiación transmitida será detectada por medio de un Reuter-Stokes RSG-60.

Se emplea como fuente el $\text{BaSn}^{(119)}_3$ y la escala de velocidad es calibrada por medio de un absorbente estándar NBS de nitroprusiato de sodio.

Se espolvorean los absorbentes a un espesor de aproximadamente 0.5 mm. y se introducen en unas celdas de latón, provistas de ventanas-Mylor; las muestras se corren a 295 y 80 grados Kelvin.

El límite aprobado para la desviación isomérica, así como para la -

división cuadropolar es de $\pm 0.03 \frac{\text{mm.}}{\text{sec.}}$

4.2.6.- Metalúrgia.

Antes de mencionar la espectroscopia Mossbauer hablaré de como los rayos gamma se utilizan en metalúrgia⁽⁶³⁾, por lo tanto los rayos-gamma se usan en forma similar a los rayos X, es decir la pieza metálica a investigar se radiografía al exponerla a la radiación γ ; ya que esta atraviesa la pieza y después va a impresionar una película fotográfica.

Las fuentes se presentan bajo el aspecto de cilindros de pequeñas-dimensiones (del orden de medio centímetro).

Se han realizado estudios Mossbauer y de Resistividad en aleaciones Fe-Sn, Ni-Sn y Co-Sn^(64,65); para dicha investigación las aleaciones fueron preparadas por levitación del hierro fundido en Ni ó Co (de pureza comercial) con 0.5% de estaño enriquecido a 84% de Sn.

A partir de las muestras resistivas, se obtienen obleas de 0.020 - pulgadas de espesor, las cuales previamente se habían maquinado en forma de cilindros rectos ó paralelepípedos regulares; las obleas que se utilizan para estudios Mossbauer se pulen hasta llegar a un espesor de 2.5 milésimas, posteriormente se someten a un temple en atmósfera de helio por tres horas a 815 °C. La muestra de Co-Sn se temple durante varias semanas a 500 °C y los análisis de rayos X mostraron que ésta resultó al final con el 95% de F.C.C.

La fuente Mossbauer es de 20 mCi de Sn⁽¹¹⁹⁾ sobre una matriz de - - BaSnO₃.

Para la mayoría de los ensayos, la fuente se mantuvo a la temperatura ambiente; sin embargo es posible obtener un espectro arriba de 300 °C aproximadamente, para lograr ésto, la fuente se mantiene a - 80 °K.

Ahora bien para temperaturas abajo de la ambiental, las muestras - utilizadas para el Mossbauer, se suspenden dentro de una corriente - de helio ó de nitrógeno y la temperatura se controla por medio de - un termocople Cobre-Constantan.

Se emplearon las técnicas standard en la realización de las medi - das de Resistividad.

5.- CONCLUSIONES.

Casi todos los métodos sintéticos de compuestos metálicos de ciclopentadienilos requieren la preparación del ciclopentadieno a partir de dicitlopentadieno que es el producto comercial y más estable.

De una manera general la preparación del ESTANOCENO, se realiza -- utilizando el reactivo de Grignard; así como los halogenuros de estaño, pero como dicha preparación se lleva a cabo en ausencia total de oxígeno, entonces se trabajó bajo atmósfera inerte; en éste caso se utilizó nitrógeno como medio ambiental donde se efectuaron las reacciones correspondientes.

El ESTANOCENO presenta unión tipo π angular, demostrado por su momento dipolar, además existen otros elementos con tales características como son el Hg y Pb. La tabla I muestra algunas propiedades de los compuestos sigma de ciclopentadienilo de estaño.

En cuanto a la estructura y el tipo de enlace; Fischer sugirió para el ESTANOCENO una estructura de enlace tipo π angular; lo -- cual fué apoyado por el momento dipolar del compuesto; Wilkinson -- anterior a Fischer, había propuesto lo mismo, estableciendo que -- era posible distinguir teóricamente entre estructura (I) (simetría D_{5d} y D_{5h}) y la estructura (II) (simetría C_{2v}), así que para el ESTANOCENO se le designó la estructura II, como se ve en la figura --

2 página 20.

Se realizan métodos físicos de análisis al ESTANOCENO, tales como:

a.- Infrarrojo; b.- Momento dipolar; c.- R.M.N.; d.- Visible y ultravioleta; e.- Mossbauer.

Para tales medidas se utilizaron los siguientes aparatos:

a.- Espectrofotómetro "Perkin-Elmer" modelo 21.

b.- Un medidor de Capacitancia.

c.- Un Espectrómetro Varian Associates modelo 4300 B.

d.- Un Spectrocard 4000 "Perkin-Elmer".

e.- Espectrómetro Mossbauer (Descrito en las figuras 4 y 5).

El uso más grande a nivel industrial de los compuestos de organo - estaño ha sido como estabilizador de los cloruros plásticos de polivinilo; además, como antioxidantes en el caucho; catalizadores - tipo Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas y como plaguicida en el campo de la agricultura, así como ingredientes activos en ciertas medicinas veterinarias. En cuando al uso comercial del ESTANOCENO no encontré alguna referencia que lo especifique.

6.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Wilkinson - J. Inor. Nucl. Chem. 2,95 (1956).
- 2.- Fieser - Experiments in organic chemistry, Cap. 46, Pag. 266.
- 3.- F. A. Cotton - Chem. Rev. 55,551 (1955).
- 4.- F. A. Cotton-Progress in Inorg. Chem. Vol. 1, Pag. 1.
- 5.- G. E. Coates - Principles of organometallic chemistry 1958,-
Pag. 1.
- 6.- Grignard y Courtot - Comptes rendus. 158, 1763 (1914).
- 7.- Kealy y Pauson - Nature, 168, 1039 (1951).
- 8.- Miller y Tremaine - J. Chem. Soc. 632 (1952).
- 9.- Woodward, Rosenblum - J. Amer. Chem. Soc. 74, 3458 (1952).
- 10.- Myron Rosenblum - Chemistru of the Iron group metallocenes -
1965, Pag. 29.
- 11.- Kirk - Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6,
Pag. 668. 1965.
- 12.- John M. Birmingham - Adv. Organomet. Chem. 2, 380 (1964).
- 13.- Little W. F.- Survey of progr. in Chem. Vol. 1, 1963.
- 14.- Kirk - Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 20,
Pag. 273. 1965.
- 15.- Wilkinson - J. AMER. CHEM. SOC. 76, 4281 (1954).
- 16.- F. A. Cotton - J. Amer. Chem. Soc. 75, 3586 (1953).
- 17.- Fischer - Chem. Ber. 84, 2193 (1961).
- 18.- Wilkinson - ORG. SYNTH. 1956, 31, Vol. 36.
- 19.- Gilman - Organic Chemistry And Advanced Treatise, Vol. 1, ---
Pag. 558. 1943.

- 20.- Paul Pascal - Nouveau Traité de Chemie Minérale, Vol. VIII, -
465.
- 21.- G. E. Coates - Principles of Organometallic Chemistry 1968,-
Pag. 121.
- 22.- Von E. O. Fischer - Z. Naturforsch 1956, 11B, Pag. 423.
- 23.- Fischer - Adv. in Inorganic Chemistry and Radiochem. 1,67, -
1959.
- 24.- G. E. Coates - Organometallic Compounds 1960, Pag. 177.
- 25.- Fischer - Angew. Chem. 67, 475 (1975).
- 26.- F. A. Cotton - Progress in inorganic chemistry. Vol. 1.
- 27.- Henry Gilman - J. ORGANIC CHEMISTRY 22,250 (1957).
- 28.- G. E. Coates - Organometallic Chemistru, 1960.
- 29.- F. A. Cotton - Progress in inorganic chemistry 3,129 (1962).
- 30.- Dietmar, F. A. Stone - J. Amer. Chem. Soc. 79,515 (1957).
- 31.- H. Gilman - Chem. Rev. 60,459 (1960).
- 32.- Bokranz - Fortschr. Chem. Forsch 1971, 16,365. Chem. Abs- --
tracts 75 5833 (1971).
- 33.- Barnes J. M. - Brit. J. Ind. Med. 15,15 (1958).
- 34.- Kerr y Walde - Chem. Abstracts 49,7816 (1955).
- 35.- Luigten - Chem. Abstracts 51,3906 (1957).
- 36.- Komensky - Cesk. Hyg. 1973, 8 (5) 235. Chem. Abstracts. - --
80,45555 (1974).
- 37.- Kourai - Hakko Kogoka Zasshi 1973, 51 (11) 832. Chem. Abst.-
80,56072 (1974).
- 38.- J. D. Dunitz - J. Chem. Physics 23,954 (1955).

- 39.- Jaffé - J. Chem. Physics 21,156 (1953).
- 40.- J. D. Donaldson - Progress in inorganic chem. 8,290 (1962).
- 41.- G. E. Coates - Organo - metallic Compounds 1956, Pag. 185.
- 42.- Firtz and Fischer - J. Chem. Soc. 1961, 547.
- 43.- Dave, Evans and Wilkinson - J. CHEM. SOC. 1959, 3684.
- 44.- Herzberg - Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. -
II, Pag. 169.
- 45.- Lindstrom - 131 St Amer. Chem. Soc. Meeting, Miami, 1957, --
Abstract 77.
- 46.- L. E. Sutton - Trans, Faraday Soc. 37,406 (1941).
- 47.- POWELL - J. Chem. Soc. 119 (1937).
- 48.- Gillespie y Nyholm - Quart. Rev. 11,339 (1957).
- 49.- Sutton y Hill - J. Chem. Soc. 1953, 1482.
- 50.- C. Edward - Proc. Phys. Soc. 79,416 (1962).
- 51.- Shirley - Rev. Mod. Phys. 36,336 (1964).
- 52.- Duncan - Quarterly Riviews 19,36 (1965).
- 53.- H. Franke - Diccionario de Física Vol. 2 Pag. 1211.
- 54.- Mossbauer Effect de Fravenfelder Hans. W. A. Benjamín 1962.
- 55.- P. A. Flinn - Rev. Scientific Inst. 34,1422 (1963).
- 56.- Zuckerman J. Amer. Chem. Soc. 91,6885 (1969).
- 57.- P. A. Yeats J. Chem. Soc. (A) 1796 (1970).
- 58.- H. Stephen - J. Chem. Soc. 1930, 2786.
- 59.- J. M. Van den Berg, Acta Cryst. 1961, 14, 1002.
- 60.- Granshaw - Nuclear Inst. and Methods 1964, 30, 101.

- 61.- J. Heberle - Phys. Rev. 1962, 128, 2207.
- 62.- F. Aubke - J. Chem. Soc. (A) 1970, 2188.
- 63.- C. Chaussin - Aleaciones Metálicas, 1,309 (1971).
- 64.- Huffman - J. Appl. Phys. 40,1481 (1969).