

M-42448



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS Y PROPIEDADES DEL
TETRANITRURO DE TETRAAZUFRE



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EDUARDO DAMIAN CASTREJON

Q U I M I C O

1980

PRESIDENTE MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

V O C A L LENA RUIZ AZUARA.

SECRETARIO AMELIA GARCIA RODRIGUEZ.

1er. SUPLENTE DIANA CRUZ VALVERDE.

2do. SUPLENTE HUGO TORRENS MIQUET.

Sitio donde se desarrolló el tema: BIBLIOTECAS.

SUSTENTANTE. EDUARDO DAMIAN CASTREJON ~~E. Damian Castrejon~~

ASESOR. AMELIA GARCIA RODRIGUEZ Amelia Garcia

Con gratitud a mis padres:

Arturo Damián Cienfuegos.

Isabel Castrejón de Damián.

A mi Esposa:

Ma. Eugenia Cervantes de Damián.

A todos aquellos que de una
manera u otra me motivarón.

A mis Maestros.

A mis Amigos.

Con cariño y respeto a la M. En C.

Amelia García R.

por su valiosa colaboración en la
realización de este trabajo.

Gracias.

C O N T E N I D O .

	Pág.
Abreviaturas.....	(0)
Antecedentes.....	(1)
I.- SINTESIS.....	(3)
1.- Amonólisis de halogenuros de azufre.....	(3)
2.- Reacción de azufre ó derivados con nitrógeno activo.....	(3)
3.- Reacción de desproporcionaciób de azufre elemental en amoniaco líquido.....	(10)
II.- ESTRUCTURA.....	(11)
III.- ESPECTROSCOPIA.....	(21)
a) Espectro de Resonancia Espín-Electrónica..	(21)
b) Espectro Infrarrojo de complejos de S_4N_4 con metales de transición.....	(23)
c) S_4N_4 como aceptor electrónico.....	(27)
IV.- REACCIONES.....	(28)
a).- Formación de Aductos.....	(28)
b).- Reacción con amoniaco y alcoholes.....	(41)
c).- Tionitrocilatos metálicos del S_4N_4	(42)

d).- Complejos tionitróclicos de transición con metales del grupo VIII.....	Pág. (43)
e).- Halogenación del S_4N_4	(43)
f).- Con ácido sulfúrico.....	(50)
CONCLUSIONES.....	(60)
Bibliografía.....	(64)

A B R E V I A T U R A S .

EtOH	Etanol
Et-ONa	Etóxido de sodio.
MCl ₂	Cloruro de metal de transición.
IR	Infrarrojo .
Å	Angstrom .
°C	grado centígrado .
r.m.n.	Resonancia magnética nuclear .
Py	Piridina .
UV	Ultravioleta .
Ω	Ohms .
S ₄ N ₄	Tetranitruro de tetraazufre .
S ₂ N ₂	Dinitruro de diazufre.
s.r.m.	Resonancia espin-elec- trónica magnética.

TETRANITRURO DE TETRAAZUFRE (S_4N_4).

ANTECEDENTES.- En el año de 1835, Gregory (1) descubrió que la reacción entre el monocloruro de azufre (S_2Cl_2) y amoniaco daba además de otras sustancias, un compuesto que contenía solamente azufre y nitrógeno. La composición exacta de este compuesto fue obtenida en el año de 1850, y en 1896 (2,3,4) se obtuvo una determinación del peso molecular que dió la fórmula S_4N_4 .

En la actualidad muchos de los nitruros de azufre son conocidos como derivados de este nitruro y su química ha sido ampliamente estudiada.

Estos compuestos se gobiernan por la gran estabilidad de la unión entre nitrógeno y azufre, por la tendencia a la formación de iones de carga negativa y por la facilidad de polimerización que puede llevar a grandes moléculas conteniendo grandes cadenas, y formando anillos de seis miembros ó sistemas de anillos de ocho miembros.

El S_4N_4 es un sólido a temperatura ambiente en forma de cristales naranja-amarillentos; con simetría C_{2h} y grupo espacial P_2/n . Es diamagnético y su punto de fusión es de $178^\circ C$.

Cualquier comparación que pudiera hacerse entre los compuestos de azufre-nitrógeno y los compuestos de nitrógeno-oxígeno está totalmente ausente.

Esto es debido al hecho de que el nitrógeno es el menos electronegativo en los compuestos binarios de nitrógeno-oxígeno (óxidos de nitrógeno) mientras que es el más electronegativo en los compuestos binarios nitrógeno-azufre (nitruros de azufre).

I.- SINTESIS.

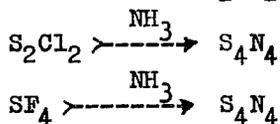
Existen diversos métodos para la síntesis del S_4N_4 . Puede prepararse mediante la interconversión de compuestos que contengan azufre y nitrógeno.

A continuación se enuncian los principales métodos de obtención, y se hace un breve análisis de ellos.

- 1.- Amonólisis de halogenuros de azufre.
- 2.- Reacción de azufre ó derivados con nitrógeno activo.
- 3.- Reacción de halogenuros de azufre con cloruro de amonio.
- 4.- Reacción de desproporcionación de azufre elemental en amoniaco líquido.

1.- Amonólisis de halogenuros de azufre.

Esta reacción se efectua entre amoniaco y algún halogenuro de azufre (S_2Br_2 , SF_4 , S_2Cl_2) (5,6).

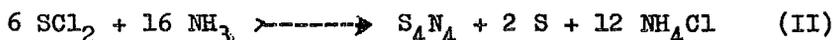
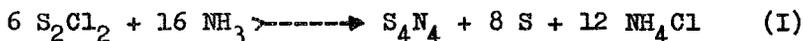


Un ejemplo de síntesis de S_4N_4 por medio de amonólisis es la efectuada por Villena-Blanco y W.L. Jolly (6), quienes recomiendan que se efectue con precaución, puesto que el S_4N_4 es explosivo. Por la misma razón, no

deben acumularse cantidades grandes de la sustancia.

Para obtener mayor rendimiento la mezcla de reacción no debe enfriarse abajo de 20°C.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El rendimiento obtenido es de 60%, aislandose además diversos subproductos.

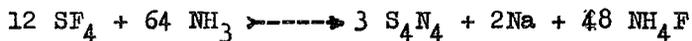
Villena-Blanco y W.L. Jolly (6) indican que antes de iniciar la reacción se haga pasar una corriente de cloro gaseoso por la solución de S_2Cl_2 en tetracloruro de carbono, con lo cual aumenta la eficiencia de la reacción. Observándose una disminución apreciable de la cantidad de azufre formado en la reacción (II).

En el año de 1936, M.H. Arnold, J.A. Hugill y J.M. Hudson (7) por medio de la modificación del método de MacBeth y Graham (8) obtuvieron un producto bastante puro en forma de cristales amarillo-anaranjados que al calentarse cambiaron a color escarlata con punto de fusión de 180°C, estos cristales eran de S_4N_4 .

B. Cohen, T.R. Hooper, y R.D. Peacock (9)
en el año de 1965, sintetizaron S_4N_4 a partir de SF_4 .

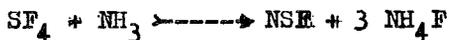
La reacción de un fluoruro de azufre, con la excepción del hexafluoruro de azufre, con amoníaco se usa para preparar S_4N_4 . Utilizando un exceso de decafluoruro de diazofre, se obtiene trifluoruro de tiocilo, NSF_3 ; pero en exceso de amoníaco se obtiene S_4N_4 y fluoruro de amonio. Haciendo reaccionar difluoruro de diazofre con amoníaco el producto principal es S_4N_4 ; esta reacción es muy compleja.

Estos investigadores encontraron que a $-95^\circ C$ el SF_4 reacciona instantáneamente con amoníaco en un sistema estático, formando S_4N_4 con un rendimiento de 70% según la reacción:



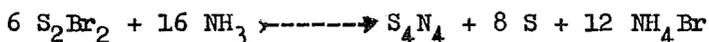
Al aumentar la temperatura de -45° a $160^\circ C$ el rendimiento se reduce de 15 a 40 % .

En un sistema de flujo continuo a temperatura ambiente el SF_4 reacciona con amoníaco produciendo fluoruro de tiocilo NSF , con un rendimiento de 18%.



La reacción entre SF_4 y amoníaco se inicia por simple metátesis formando NSF , que reacciona con amoníaco dando S_4N_4 a través de los radicales intermediarios NS .

D. K. Padma, V. Subrahmanya y A. R. Vansudeva Murthy (10), partiendo del método tradicional para la obtención de S_4N_4 mediante la reacción de S_2Cl_2 saturado con cloro y amoníaco en tetracloruro de carbono buscaron un método alternativo y descubrieron que la reacción entre monobromuro de azufre (S_2Br_2) y amoníaco podía utilizarse con ventaja de acuerdo a la reacción siguiente:



El rendimiento varía de 25 a 30% de acuerdo a la cantidad de azufre producida. Teóricamente puede esperarse un rendimiento de 33%.

La pureza del producto obtenido es de 99.6%

En el año de 1962 W.L. Jolly y M. Becke-Goehring (11), obtuvieron S_4N_4 de la reacción entre vapor de S_2Cl_2 y cloruro de amonio caliente.

Los mejores resultados se obtuvieron en un rango de temperatura de 170°-175°C.

En estas condiciones de reacción se obtuvieron en dos días 5.0 g de S_4N_4 purificado.

Determinaron el infrarrojo del producto obtenido y todas las bandas excepto dos muy débiles, correspondieron al S_4N_4 .

Este método de síntesis tiene la ventaja de que el aparato utilizado no necesita mucha atención, y que es

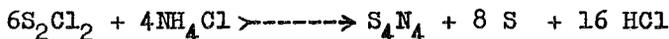
poca la manipulación de los disolventes.

El S_4N_4 fue obtenido mediante la reacción siguiente:



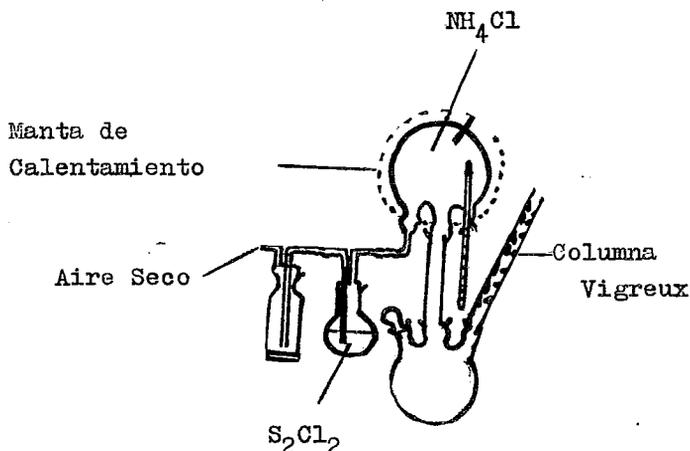
El método desarrollado para la obtención de S_4N_4 por Jolly y Becke-Goehring (11) fue modificado por V.M. Chapela, G. Mendoza-Diaz y G.S. Parry (12), para poder trabajar con pequeñas cantidades.

El método consiste en la reacción:



Las modificaciones hechas por Chapela, Mendoza-Diaz y Parry (12), fueron: a) cambiar el gas de arrastre utilizando argón en lugar de aire seco para evitar la presencia de oxígeno lo más posible y en consecuencia la formación de $S_3N_2O_2$. b) uso de un tubo de vidrio con un disco de vidrio sinterizado poroso como soporte de cloruro de amonio. Este tubo se coloca en el interior de un horno tubular con el fin de mantener una temperatura constante y uniforme en el cloruro de amonio. El aparato utilizado se observa en la Fig. (1)

Fig. (1)

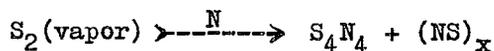


Comparando ambos métodos se aprecia que en el primero se requiere de un mayor manejo de disolventes mientras que en el segundo el problema de disolventes es mínimo.

El segundo método requiere menores cuidados siendo su único inconveniente la cantidad de producto obtenido. El rendimiento obtenido con base en la cantidad de NH_4Cl usado fue de 47.8%.

El punto de fusión del S_4N_4 fue de $182^{\circ}-183^{\circ}C$, se obtuvo el espectro infrarrojo, espectro electrónico y el espectro de masas con el objeto de determinar la pureza del producto.

2.- Reacción de azufre ó derivados con nitrógeno activo.



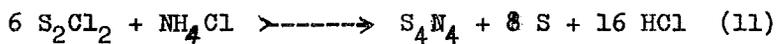
J.A.S. Bett y C.A. Winkler (13) en el año de 1964, hicieron un estudio de la reacción de nitrógeno activo con azufre, encontraron que la cantidad de nitrógeno que reacciona con vapor de azufre forma nitruro de azufre.

Midieron tres diferentes concentraciones de átomos de nitrógeno y varios flujos de azufre.

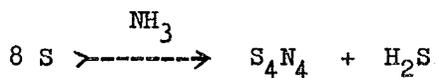
Observaron un marcado período de inducción que precede a la formación de cualquier nitruro, y la concentración máxima de átomos de nitrógeno que aparece en los productos es menor que la concentración de átomos de nitrógeno inicial. Explicaron estos resultados por la formación de un radical NS en la reacción inicial que se destruye rápidamente en presencia de exceso de átomos de nitrógeno. En ausencia de átomos de nitrógeno el intermediario NS se desproporciona ó forma un nitruro de azufre estable ambos en la fase gaseosa en la superficie del matraz de reacción. Obtuvieron un espectro infrarrojo de los productos en que se observa S_4N_4 y al menos dos nitruros de azufre. La reacción entre nitrógeno activo y azufre fue estudiada por Strutt (14), el cual sublimó azufre en una corriente de nitrógeno activo y obtuvo dos productos,

uno color amarillo que fue el S_4N_4 y otro color azul que resulto ser un polímero de NS.

3.- Reacción de halogenuros de azufre con cloruro de amonio.



4.- Reacción de desproporcionación de azufre elemental en amoníaco líquido.

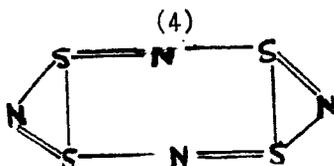
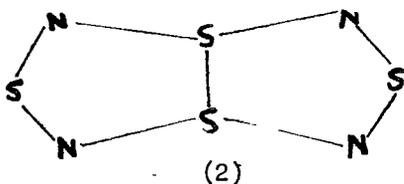


II.- ESTRUCTURA DEL S_4N_4 .

A pesar de que este compuesto parecía poseer una naturaleza relativamente simple, no fue fácil determinar su estructura molecular, fue necesario el esfuerzo de muchos investigadores, y el avance de diversos métodos a través del tiempo, para que se determinara con certeza su estructura.

Sheek (15), en el año de 1896, y posteriormente Muthmann y Clever (16) en el mismo año, Ruff y Geissel (17) en 1904, Meuwesen y Holch (18) en 1931 fueron los precursores en el estudio de la estructura de este compuesto; así como del estudio de la formación de anillos de tres y cuatro miembros involucrando átomos de azufre y nitrógeno.

Ruff y Geissel (17) propusieron la fórmula (2) para la estructura del S_4N_4 .



Jaeger y Zanstra (19), realizaron un estudio por medio de rayos X y propusieron la estructura (3), que consiste de dos difenoides intercalados con átomos de nitrógeno y átomos de azufre, separados entre si por pequeñas y poco probables distancias: N-S de 1.2 Å comparado con 1.58 Å y 1.74 Å para doble enlace y enlace sencillo respectivamente calculados a partir de radios atómicos conocidos.

Arnold, Hugill y Hutson (7), propusieron la configuración (4) que consiste de dos anillos de cinco miembros fusionados, en los cuales se presenta resonancia entre varios de los diferentes enlaces de la estructura.

En el año de 1944 Chia-Si Lu y Donohue (20) y Lippincott y Tobin (21) , propusieron los dos arreglos geométricos que se muestran en las figuras (5) y (6) .

5).- La estructura coplanar con respecto al nitrógeno propuesta por Chia-Si Lu y Donohue .

6).- La estructura coplanar con respecto al azufre propuesta por Lippincott y Tobin.

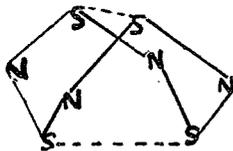


Fig. (5)

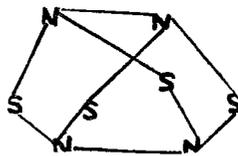


Fig. (6)

La Fig. (5) muestra un tetrahedro de átomos de azufre ligeramente distorcionado con átomos de nitrógeno que se adicionan fuera de los cuatro vértices formando un cuadrado. Esta estructura es conocida como la estructura coplanar del nitrógeno, fue propuesta por Lu y Donohue (20), con base en su trabajo de difracción de rayos X.

Esta estructura fue confirmada por Sharma y Donohue (22), en el año de 1963 al determinar el patrón de rayos X tridimensional.

En la Fig. (6) se observa un arreglo que es espacialmente el mismo con los átomos invertidos. De esta forma, los átomos de nitrógeno están en el mismo lado del plano de los átomos de azufre y están unidos unos con otros.

La estructura de la Fig. (6) es conocida como la estructura coplanar del azufre y se originó debido a los estudios de difracción electrónica, así como de infrarrojo y raman que hicieron Lippincott y Tobin (21).

Los dos arreglos tienen la simetría D_{2d}

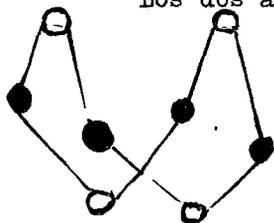


Fig. (5) Estructura del S_4N_4 según Chia-Si Lu y Donohue .

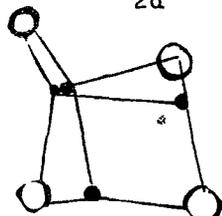


Fig. (6) Estructura del S_4N_4 según Lippincott y Tobin.

D. Clark (23) en el año de 1952 determinó la estructura cristalina del tetranitruro de tetraazufre por medio de análisis de rayos X. En este estudio se propone la existencia de una celda monoclinica que contiene moléculas de S_4N_4 formando un tetrahedro distorsionado de átomos de azufre y átomos de nitrógeno a lo largo de los cuatro lados.

La distancia entre las átomos de azufre (no unidos con los del nitrógeno) es de 2.58 Å que es mucho más pequeña que la distancia usual de Van der Waals.

D. Clark (23) sugiere una fórmula resonante para explicar esta pequeña distancia S-S. Encontró que la distancia S-N es de 1.62 Å que corresponde a un enlace sencillo, con considerable carácter de doble enlace (teóricamente para S-N 1.74 Å, S=N 1.54 Å).

En 1961 D. Chapman y A.G. Massey (24), obtuvieron el espectro de resonancia espín-electrónica de varios sistemas conteniendo S_4N_4 y otros compuestos azufre-nitrógeno. Obtuvieron un espectro del ión negativo $S_4N_4^-$ en el cual ocurría la deslocalización sobre el anillo e involucraba los cuatro átomos de nitrógeno.

Los autores hicieron un análisis de los dos principales tipos de estructura molecular propuestos para la molécula del S_4N_4 , desechando una de ellas.

La Fig. (5) nos muestra la estructura propuesta

por Lu y Donohue (20) formada por un anillo de ocho miembros con simetría D_{2d} . Esta estructura fue obtenida también mediante difracción de rayos X por D. Clark (23).

La estructura de la Fig. (6) fue obtenida por Lippincot y Tobin (21) y fue reforzada mediante estudios espectroscópicos de infrarrojo y raman realizados por Hassel y Viervoll (25). Esta estructura, rechazada por D. Chapman y Massey (24), también tiene una simetría D_{2d} , en donde los átomos de nitrógeno están enlazados en el anillo de ocho miembros en pares; por eso la estructura es un anillo tetracíclico. Existe evidencia química que muestra que los átomos de azufre en la estructura propuesta por Hassel y Viervoll(25), tienen el mismo estado de valencia y esto presupone que existe deslocalización electrónica en el anillo.

Puede escribirse una fórmula de resonancia para describir la molécula suponiendo que pueden efectuarse algunos enlaces entre átomos de azufre no adyacentes y acaso entre átomos de nitrógeno no adyacentes.

La distancia entre átomos de azufre no adyacentes es de 2.58 Å en tanto que el radio de Van der Waals y el enlace sencillo S-S requiere 3.7 Å y 2.08 Å respectivamente.

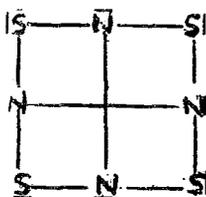
En los átomos de nitrógeno no adyacentes la distancia es de 2.58 Å.

De acuerdo con esto es difícil afirmar si ocurre o no la deslocalización en la estructura.

En el año de 1961 M. Goehring (26), hizo una revisión de los trabajos de Chia-Si Lu y Donohue (20) y de D. Clark (23) y el de la estructura propuesta por Hassel y Viervoll (25) y concluyó con base en estos trabajos que la estructura del S_4N_4 está constituida por enlaces N-S que forman un anillo de ocho miembros.

A continuación se muestra la estructura propuesta por Hassel y Viervoll (25) Fig. (7)

Fig. (7)



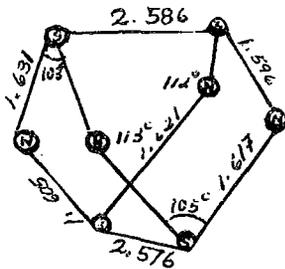
Esta estructura se basó en espectros de infrarrojo y raman, proponiéndose que el S_4N_4 está formado por un anillo de ocho miembros con enlaces N-S; enlaces posibles entre átomos de azufre que no están únicamente ligados a nitrógeno, ó entre átomos de nitrógeno que no están ligados únicamente a átomos de azufre.

En el año de 1965 P.S. Braterman (27) realizó un trabajo sobre la estructura electrónica del S_4N_4 y concluyó lo siguiente:

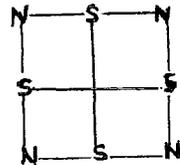
Que las dimensiones, espectro y diamagnetismo del S_4N_4 concuerdan con el esquema de orbitales moleculares relacionando a la estructura (b), así como el espectro de resonancia espín-electrónico del anión. Este autor rechazó la estructura (9a) como conjunto base refiriéndose a un trabajo reciente sobre $(SN)_x$, (32) en el cual se sugiere que presentan estas estructuras enlaces alternados.

La corriente anular diamagnética se debe a la mezcla con el sistema deslocalizado de los orbitales involucrados en el enlace S-S.

Fig. (8) Geometría del S_4N_4 .



Real



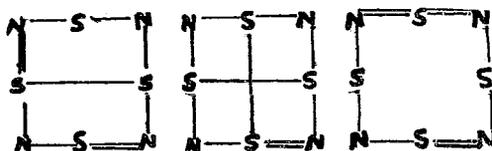
Ideal, ángulo dihedral

$$SNS-NSN = \cos^{-1} 0.5447$$

ángulo entre S-S y el

$$\text{plano NSN} = \cos 0.03$$

Fig. (9)



(a)

(b)

(c)

Estructuras obtenidas para el S_4N_4 mediante la teoría unión valencia.

A.G. Turner y F.S. Mortimer (28) en el año de 1965 de acuerdo con un estudio basado en cálculos de orbitales moleculares, dan respuesta a cuatro preguntas concernientes a la estructura electrónica del S_4N_4 . Sus conclusiones fueron :

(1) Debe existir una estructura geométrica con átomos de nitrógeno coplanares encima de una estructura coplanar de átomos de azufre.

(2) Así mismo debe haber un enlace entre átomos de azufre localizados en el mismo lado del plano definido por los cuatro átomos de nitrógeno. No hay el supuesto

enlace entre átomos de nitrógeno.

(3) Los iones negativos del S_4N_4 deben tener de una a cuatro unidades de carga exhibir electrones deslocalizados en la estructura electrónica.

(4) La regla para orbitales tipo d en el azufre contribuye, pero no es el factor principal, en la descripción de la estructura electrónica.

Existen dos estudios teóricos previos del S_4N_4 ; el del modelo del electrón libre de Chapman y Wadington (29) y el de Braterman (27) de la teoría del orbital molecular simple. El modelo del electrón libre predice la existencia de enlaces S-S y N-N en el S_4N_4 .

Las últimas conclusiones de esta teoría no están de acuerdo con los cálculos de G. Turner y S. Mortimer (28) que piensan que la ausencia de un orden de enlace positivo entre átomos de nitrógeno es significativo. El modelo del electrón libre predice que la molécula tiene una simetría esférica y un campo potencial indicando que la línea espectral del S_4N_4 está a 2530 Å.

La observación del momento dipolo (0.72 D) contradice la naturaleza del modelo.

Los resultados de G. Turner y S. Mortimer (28) están de acuerdo con los de Braterman (27).

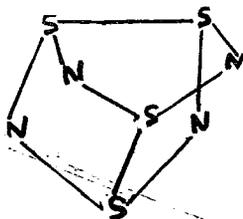
En el año de 1970 R. Gleiter (30), después de una recopilación de datos de otros investigadores sobre la estructura del S_4N_4 , concluyó que la estructura más probable es aquella en que el S_4N_4 forma un anillo de ocho miembros constituido por átomos de azufre y de nitrógeno alternados.

Esta estructura fue investigada con argumentos de simetría y cálculos de Hückel; de donde se dedujo teóricamente que la estructura con más baja energía Hamiltoniana, es aquella que contiene dos ligaduras S-S transanulares y es la que se encuentra en la naturaleza.

Por medio de esta teoría se puede racionalizar la estructura del S_4N_4 y su reactividad.

Debido a estudios químicos se sabe que en el S_4N_4 los enlaces están formados por S-N y forman un anillo de ocho miembros, como se ve en la Fig. (10), estructura que fue obtenida por difracción de rayos X y difracción electrónica (20,23).

Fig. (10)



III.- ESPECTROSCOPIA.

Se han realizado diferentes investigaciones espectroscópicas sobre el S_4N_4 , como son; de infrarrojo, raman, de masas y espectro de resonancia espin-electrónica.

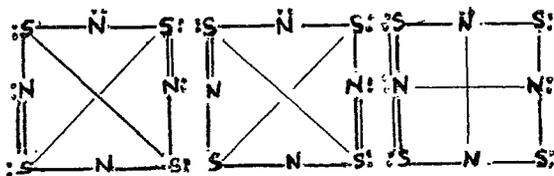
A continuación se hace referencia de los trabajos más importantes sobre este campo.

En el año de 1961, D.Chapman, R.M.Golding, A.G. Massey y J.T. Moelwyn-Hughes (33) realizaron un estudio del espectro de resonancia espin-electrónica de los iones del nitruro de azufre. Por medio de rayos X y difracción electrónica encontraron una estructura de un anillo distorsionado con los cuatro átomos de nitrógeno situados en un plano.

Comprobaron que el enlace S-N tiene considerable carácter de doble enlace.

Estos estudios, así como investigaciones químicas muestran que los átomos de azufre presentes en esta estructura tienen el mismo estado de valencia (74) y sugieren la existencia de deslocalización electrónica en el anillo.

Propusieron las siguientes fórmulas de resonancia.



Hicieron reaccionar el S_4N_4 con potasio destilado al vacío, perfectamente seco, con dimetoxietano. Obtuvieron una solución diamagnética color rojo claro que al agitarse cambió gradualmente a un color verde, observaron el espectro de resonancia espín-electrónico, Fig. (12), que presenta nueve líneas de intensidad relativa: 1:4:10:16:10:4:1

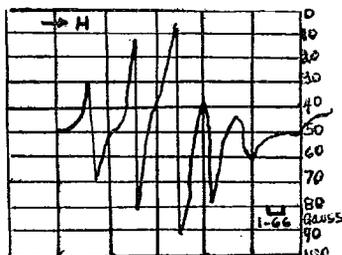
Fig. (12)



La sublimación del S_4N_4 antes de la reacción con el potasio da lugar a un espectro superpuesto de tres líneas y cinco líneas sobre el espectro de nueve líneas, lo cual produce una ruptura en el anillo y el espectro probable, además de fragmentarse conteniendo un nitrógeno y dos átomos de nitrógeno respectivamente.

Observaron el espectro de resonancia espín-electrónico del S_4N_4 en ácido sulfúrico concentrado Fig. (13)

Fig. (13)



P.J. Ashley y E.J. Torrible (34), en el año de 1969, experimentaron con complejos formados entre S_4N_4 y halogenuros de metales de transición, y observaron el espectro infrarrojo de otros complejos.

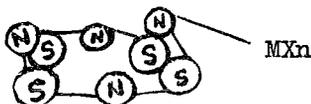
Obtuvieron el espectro infrarrojo de los complejos de S_4N_4 con:

$TiBr_4$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, y $TaCl_5$.

En este estudio los investigadores obtuvieron el espectro infrarrojo de estos complejos y lo compararon con el espectro infrarrojo de los mismos complejos conocido anteriormente.

Sugirieron posibles estructuras para estos complejos, basados en el espectro infrarrojo y en los datos de rayos X del pentacloruro de antimonio y del BF_3 .

Fig. (14)



Estructura del S_4N_4 como ligante monodentado unido a un halogenuro de un metal.

En el año de 1970 S.A. Lipp, y J.L. Chang y W.L. Jolly (35), realizaron estudios de resonancia electrónica paramagnéticas obtenidas de la reacción del S_4N_4 con H_2SO_4 el espectro consiste de un quintuplete con intensidades relativas 1:2:3:2:1 .

Ayudados en trabajos anteriores como el de Chapman y Massey (24), confirmaron que el radical formado presenta efectivamente un quintuplete con intensidades relativas 1:2:3:2:1, lo que corresponde a la presencia de dos átomos de nitrógeno equivalentes. Concluyeron que este radical está cargado positivamente .

Al usar S_4N_4 enriquecido con ^{33}S observaron un acoplamiento hiperfino ($A_S = 8.9$) que corresponde a la presencia de dos átomos de azufre equivalentes. Al radical se le asignó la fórmula $S_2N_2^+$.

En H_2SO_4 al 95% el quintuplete coalece en un triplete con intensidades relativas 1:2:1 .

Esta coalecencia puede interpretarse en función del acoplamiento a dos átomos de nitrógeno equivalentes .

($A_H = 1.05$ G) del H_2SO_4 observaron las líneas débiles debidas al acoplamiento con el ^{33}S ($A_S = 8.5$ G), aunque no pudieron observar las líneas debidas al acoplamiento del nitrógeno.

Durante la electrólisis se observó la migración del radical (productos del triplete del espectro) hacia el cátodo afirmándose así que dicho radical estaba cargado positivamente.

M.S. Gopinathan, y M.A. Whitehead (36), en el año de 1974, hicieron un estudio de la estructura electrónica y localización de orbitales moleculares en el S_4N_4 por medio de la teoría CNDO/BW.

Las energías calculadas para el S_4N_4 con base en la teoría CNDO/BW, favorecen a la estructura con átomos de nitrógeno coplanares y no a la estructura con átomos coplanares de azufre.

Las dos estructuras fueron propuestas con base en estudios experimentales. La localización de orbitales moleculares está calculada para S_4N_4 , basada en una selección apropiada de la estructura de Lewis para la molécula.

Estos investigadores analizan la hibridación de los átomos de nitrógeno y de los átomos de azufre, es decir la deslocalización electrónica en la molécula. El enlace S-N tiende a involucrar únicamente orbitales p en los átomos de azufre y de nitrógeno y un enlace p puro ligado entre los átomos de azufre en el mismo lado de los átomos

de nitrógeno coplanares. No hay enlace N-N en el S_4N_4 .

Después de sus estudios estos investigadores concluyeron que el S_4N_4 tiene una estructura molecular con átomos de nitrógeno coplanares. La fórmula electrónica para la molécula es la estructura polar de Lewis. No existe hibridación sp en el nitrógeno ó azufre. Los enlaces N-S y S-S forman enlaces sencillos involucrando orbitales puros p. No existe el enlace N-N.

La deslocalización electrónica se lleva a cabo por deslocalización de los electrones p, en un par solitario de nitrógeno a los orbitales p en los átomos de azufre, en donde el nitrógeno está enlazado.

En el año de 1977 I.S. Butler y T. Sawai (37) hicieron un estudio por espectroscopía de masas e infrarrojo de los compuestos resultantes de la reacción entre S_4N_4 y MCl_2 (M = Ni, Co, Pb) en solución metanólica.

Los datos obtenidos en el espectro de masas dan la pauta para obtener la estequiometría de los complejos $M(S_2N_2H)_2$, al estudiar el patrón de fragmentación, en donde se observa la pérdida de unidades SN, pertenecientes al S_4N_4 .

En el espectro de infrarrojo de los complejos se observan grupos N-H.

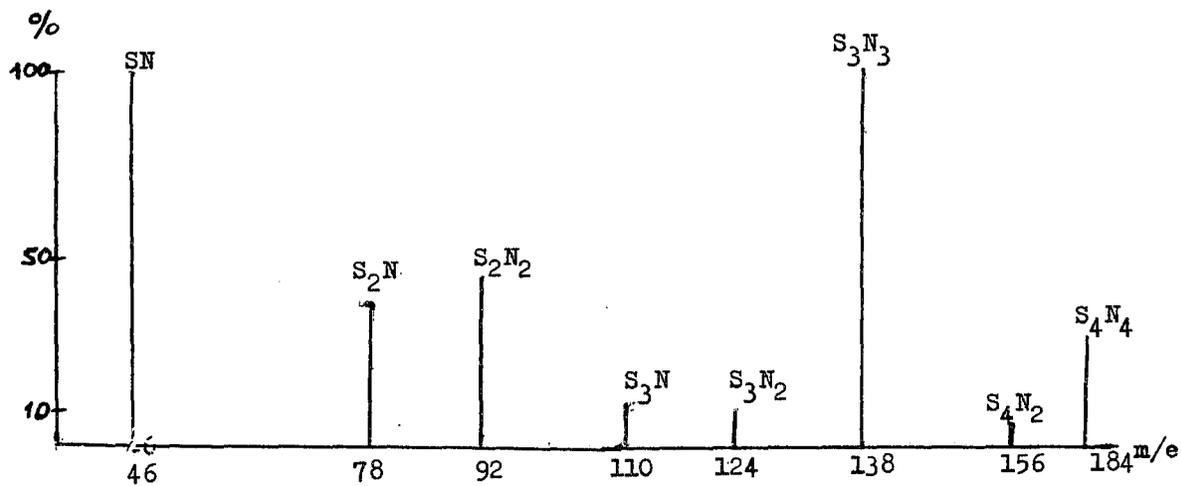
Estos investigadores proponen una configuración cis-planar para el (S_2N_2H).

En el año de 1978 K. Tanaka, H. Kato, K. Fukui, T. Yamabe y A. Tachibana (38) realizaron un estudio acerca de la estructura electrónica del S_4N_4 y su utilidad como aceptor electrónico ó centro de atracción en materiales sólidos.

Encontraron que el S_4N_4 tiene, en gran parte, una considerable afinidad electrónica vertical que incrementa la estabilización de la energía de los átomos de azufre en particular, las estabilizaciones anómalas de los átomos de azufre en el $S_4N_4^-$ son originadas por las posiciones atómicas anormales en el S_4N_4 en donde todos los átomos de nitrógeno son forzados a comportarse en forma divalente.

Basados en estudios de niveles de orbitales moleculares desocupados (LUMO), indican que la molécula del S_4N_4 puede considerarse como una nueva clase de aceptor electrónico ó centro atrapador de materiales sólidos.

ESPECTRO DE MASAS DEL $(\text{SN})_4$



IV.- REACCIONES.

El S_4N_4 presenta diversos tipos de reacciones: de reducción, formación de aductos, con derivados orgánicos hidrólisis, oxidación etc.

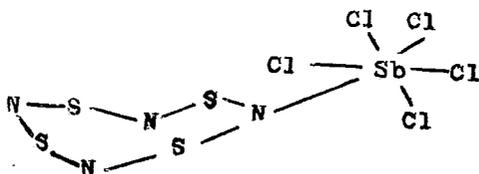
Debido al interés que tiene desde el punto de vista químico, a continuación se presentan algunas de sus reacciones más importantes.

Formación de Aductos.

Los aductos más estables contienen halogenuros metálicos como: $SbCl_5$, $TiCl_4$, $MoCl_5$, WCl_4 y BCl_4 .

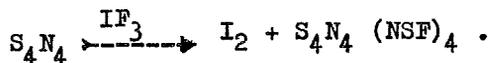
Uno de los aductos que se prepara más fácilmente es el $S_4N_4 \cdot SbCl_5$. La estructura de este compuesto se determinó por cristalografía de rayos X.

Una mol de amoníaco adicionada a S_4N_4 da un compuesto de composición $S_4N_4 \cdot NH_3$, el cual es idéntico al aducto de S_2N_2 con amoníaco, ésto se debe a que el anillo se rompe durante la reacción (1).

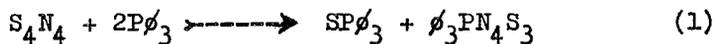


$S_4N_4 \cdot SbCl_5$ uno de los aductos del S_4N_4 .

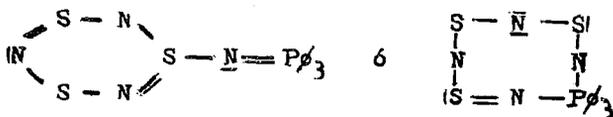
Los aductos formados entre S_4N_4 y las bases de Lewis son generalmente inestables. El aducto del fluoruro de tiol preserva el anillo.



La reacción de contracción del anillo aparece como resultado de la reacción de la trifenilfosfina y trifenilmetilfosfina con S_4N_4 .



Las siguientes estructuras fueron propuestas para $\phi_3PN_4S_3$.



K. J. Wynne y W. L. Jolly (39) en el año de 1967, hicieron un trabajo sobre la obtención de aductos de S_4N_4 con un trihalogenuro de boro y pentacloruro de antimonio.

Al hacer reaccionar S_4N_4 en cloruro de metileno con BF_3 se producen cristales coloridos de $S_4N_4 \cdot BF_3$, y con BCl_3 da unos cristales rojo-anaranjados de $S_4N_4 \cdot BCl_3$.

Al calentarse el primer aducto se efectúa una descomposición reversible produciendo S_4N_4 y BF_3 . No sucede esto con el BCl_3 , cuyo aducto se sublima sufriendo poca descomposición.

En las estructuras propuestas, el ácido de Lewis de coordina a un átomo de nitrógeno de un anillo del S_4N_4 como en el $S_4N_4 \cdot SbCl_5$.

El trifluoruro de boro, en el aducto $S_4N_4 \cdot BF_3$ puede ser desplazado por el BCl_3 ó $SbCl_5$. Al ser desplazado el BF_3 del $S_4N_4 \cdot BF_3$ por el $SbCl_5$ y el BCl_3 se forma el aducto $S_4N_4 \cdot BCl_3 \cdot SbCl_5$.

Esta reacción resultó inesperada puesto que no se encontraron diaductos, durante la reacción entre el S_4N_4 y BCl_3 ó $SbCl_5$. La transformación del $S_4N_4 \cdot BCl_3$ a $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ se lleva a cabo haciendo reaccionar $S_4N_4 \cdot BCl_3$ con $SbCl_5$, obteniéndose $S_4N_4 \cdot BCl_3 \cdot SbCl_5$ que al calentarse a $90^\circ C$ produce $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ y BCl_3 .

Los autores experimentaron a partir de S_4N_4 y ácido de Lewis para producir los siguientes aductos.

$S_4N_4 \cdot TiCl_4$, $S_4N_4 \cdot SbCl_5$, $2S_4N_4 \cdot SnCl_4$, $S_4N_4 \cdot 2SO_3$,
 $S_4N_4 \cdot 4SO_3$, $S_4N_4 \cdot TeBr_4$, $S_4N_4 \cdot 4SbF_5$, $4S_4N_4 \cdot BF_3$.

Posteriormente, hicieron un estudio de espectroscopía infrarroja y otras serie de pruebas como la medición de la presión de disociación de estos aductos, en un tensímetro sumergible, en un rango de temperatura de 30-70° C.

M.G.B. Drew, D.H. Templeton, y A. Zalkin (40) en el año de 1967, estudiaron la estructura molecular y cristalina del $S_4N_4 \cdot BF_3$, analizando trabajos anteriores sobre este mismo compuesto de Wynne y Jolly (39) y de Neubauer y Weiss (41) reportaron un análisis de la estructura cristalina del $S_4N_4 \cdot BF_3$, confirmando que el átomo de boro está unido al nitrógeno, y que la forma molecular es muy similar a la del aducto del cloruro de antimonio, con los átomos de azufre coplanares. Esta confirmación difiere de la del S_4N_4 , en la que los átomos de nitrógeno son coplanares.

Estos investigadores comprobaron que la estructura del $S_4N_4 \cdot BF_3$ consiste de un anillo de ocho miembros formado por átomos de azufre y átomos de nitrógeno, con un grupo BF_3 ligado a uno de los átomos de nitrógeno a través del boro.

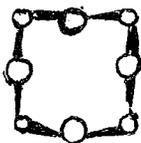
La conformación adoptada por el anillo puede compararse con la que determinó en los dos estudios previos del S_4N_4 y del $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ (41).

La estructura cristalina del nitruro de azufre muestra una molécula tetrahedrica distorsionada, con una ligera elongación de los enlaces entre los átomos de azufre y los átomos de nitrógeno adicionales.

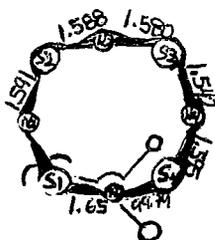
La Fig.(15) muestra una molécula sobre el plano de los cuatro átomos de nitrógeno, los átomos de azufre están aproximadamente 1.0 Å arriba y abajo de este plano.

Fig.(15).

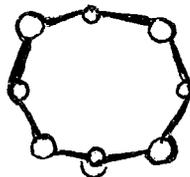
a) S_4N_4



b) $S_4N_4BF_3$



c) $S_4N_4SbCl_5$



En la presente estructura y en la del aducto con SbCl_5 los átomos de azufre forman el cuadrado y los átomos de nitrógeno el tetrahedro. En la Fig(15) se muestran las proyecciones de las dos estructuras presentando en la parte superior a los planos más pequeños del cuadrado de los átomos de azufre. Las dos configuraciones corresponden estrechamente al plano de simetría.

B. J. McCormick y B.M. Anderson (42) en el año de 1970, efectuaron la reacción entre $\text{IrCl}(\text{CO}) (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ y S_4N_4 .

El tetranitruro de tetraazufre, puede reaccionar como un ácido ó como una base de Lewis. Se han aislado diferentes aductos en donde el S_4N_4 funciona como una base de Lewis, como en el caso del $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$. La estructura de este aducto fue determinada por medio de análisis cristalográfico de rayos X.

Debido a que el $\text{IrCl}(\text{CO}) (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ puede actuar como un ácido de Lewis (73), estos investigadores estudiaron la interacción de este compuesto con el S_4N_4 .

Encontraron que la reacción del S_4N_4 con $\text{IrCl}(\text{CO}) (\phi_3\text{P})_2 (\phi = \text{C}_6\text{H}_5)$, da diversos productos incluyendo el complejo $\text{IrCl}(\text{CO}) (\phi_3\text{P}) (\text{S}_4\text{N}_4)$, y como subproductos $\text{SP}\phi_3$ y

$\phi_3\text{PN}_4\text{S}_3$ formados del S_4N_4 y del $\phi_3\text{P}$ que es desalojado y proviene del compuesto de iridio. El complejo es soluble en diversos disolventes orgánicos, como el benceno. Es diamagnético(Ir, + 1 ó +3), en estado sólido es estable, pero en solución se descompone lentamente.

Los investigadores no pudieron establecer claramente la estructura de este compuesto.

En el año de 1972 C. H. Chang y F.P. Olsen (43) obtuvieron los aductos que se forman de la reacción del S_4N_4 y halogenuros de aluminio, estos aductos reaccionan lentamente a temperatura ambiente en 1, 2, dicloroetano dando un producto cristalina rojo oscuro, cuyo análisis elemental corresponde a un aducto 1:1 . Este material es muy sensible a la humedad, y se hidroliza en el aire, dando S_4N_4 , que puede recuperarse en un 95 % .

La similitud entre los espectros infrarrojos del $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{AlCl}_3$, $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ y $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{BF}_3$, sugiere la existencia de una estructura análoga para los tres.

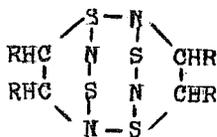
Estos autores hacen referencia a diferentes aductos como el $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{AlBr}_3$, $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$, $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{BCl}_3$, y $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{BF}_3$ y detallan su comportamiento.

En el año de 1975 fueron estudiadas la ciclo-
adición con S_4N_4 y la estructura del ciclotransocteno
bis-aducto por W.L. Mock e I, Mehrotra (44).

Basandose en estudios de r.m.n. protónica
obtuvieron evidencias estructurales que apoyaban la estruc-
tura $trans(C_8H_{14})_2 S_4N_4$, la cual consideraron que se forma
por medio de un mecanismo concertado.

Los autores reportan el estudio de la cicloadición
entre S_4N_4 y el ciclotransocteno (97% de rendimiento, en
una hora de reflujo en Et_2O); así como un estudio químico
sencillo y pruebas espectroscópicas de la estructura del
producto (4) .

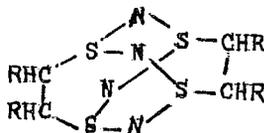
La reducción de (4) (punto de fusión $143^\circ C$)



(1)

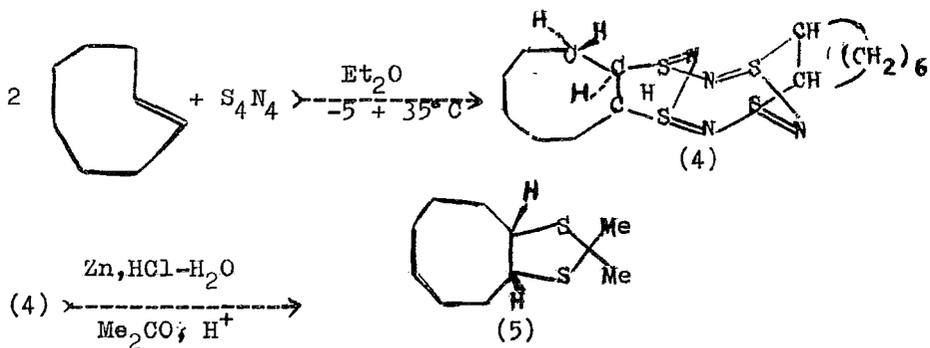


(3)



(2)

con cinc en medio ácido (15 horas a $70^\circ C$) seguida por
tioquelatación (Me_2CO, H^+) produce (5). La degradación de
(4) produce el bis-aducto teniendo enlaces C-N (1), (3).



La selección entre las estructuras (1), (3) bis-aducto (4) y (1), (5), bis-aducto (2) puede hacerse con base en r.m.n. protónica.

En el año de 1976, U. Thewalt (45) hizo estudios de rayos X en aductos tales como: $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ y $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, observó que el S_4N_4 funciona como ligante monodentado, uniéndose a través de un átomo de nitrógeno al átomo central del ácido de Lewis. Los compuestos contienen una unidad estructural del tipo $\text{MX}_n \cdot \text{S}_4\text{N}_4$.

Debido a que las fórmulas empíricas para los nuevos compuestos $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{CuBr} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ y $\text{CuCl}_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, no proporcionaban suficiente información acerca de la estructura real de los complejos, se realizó un estudio cristalográfico por rayos X del $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, el cual se formó lentamente a partir de una solución de S_4N_4 y $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en benceno/etanol durante varias horas.

En esta solución se forman cristales brillantes de antracita negra que son estables al aire y a la humedad, no se disuelven en los disolventes comunes, y se descomponen sin fundirse.

M.R. Brinkman y L.H. Sutcliffe (46), en el año de 1977, obtuvieron los radicales tiol (1 arizidil tioles).

Al hacer reaccionar olefinas con aductos de S_4N_4 en solución se producen reacciones muy interesantes que al fotolizarse y calentarse producen radicales tionitróxidos (radicales tiol estables). Los investigadores proponen una estructura básica para estos radicales y sugieren que dichos radicales pueden utilizarse para la clasificación de los

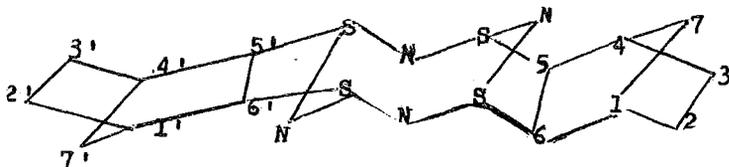
niveles de espín.

Realizaron estudios del espectro de resonancia espín-electrónica, en donde se encuentra un triplete 1:1:1 de un núcleo de nitrógeno ($a_N \sim 1.30 \text{ m}$) y en donde cada componente se divide en un triplete 1;2;1 que tiene dos núcleos de hidrógeno equivalentes .

($a_H = 0.33 \text{ mt.}$) g estos valores son cercanos a 2.006 .

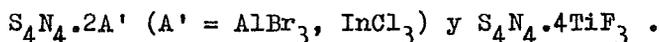
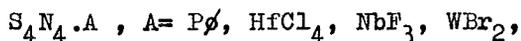
Cuando estos radicales se almacenan por largo tiempo ó son calentados se producen evidentes cambios en el espectro e.s.r.

En las reacciones de descomposición se sugiere el siguiente esquema.



En el año de 1977, G.C. Alange y A.J. Banister (47), estudiaron la formación de aductos provenientes de la reacción entre S_4N_4 , disolventes inertes y ácidos de Lewis. Estos autores estudiaron las posibles estructuras de estos aductos por medio del espectro infrarrojo.

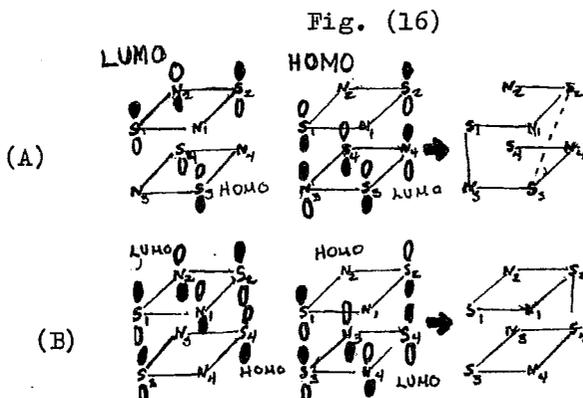
Encontraron los siguientes aductos:



K. Tanaka, t. Yamabe, A. Noda, K. Fukui, H, Kato (48), en el año de 1978, hicieron un estudio sobre la interacción de orbitales en la dimerización del dinitruro de diazufre a tetranitruro de tetraazufre.

Investigaron el proceso de formación de S_4N_4 a partir de S_2N_2 considerando las interacciones entre los orbitales.

Estudiaron el arreglo atómico del S_4N_4 aplicando el principio del máximo traslape de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía (HOMO) y el de los orbitales moleculares de más baja energía desocupados (LUMO) entre dos moléculas de S_2N_2 , dos clases de S_2N_2 que interaccionan entre si modelo (A) y (B) como se ve en la Fig. (16).



El HOMO y el LUMO del S_2N_2 utilizados son los mismos que observaron los autores previamente por el método ASMO-SCF .

Estos investigadores (48) hacen un análisis de las interacciones entre HOMO-LUMO de S_1-N_3 y N_2-S_4 en el modelo (A), y de ese modo se encuentran dos enlaces tipo σp que pueden formarse entre ellos, de acuerdo con los enlaces π de S_1-N_2 y N_3-S_4 que se debilitan. Por el contrario las interacciones N_1S_3 y S_2-N_4 son "antienlace" y, por eso, no contribuyen a formar nuevos enlaces.

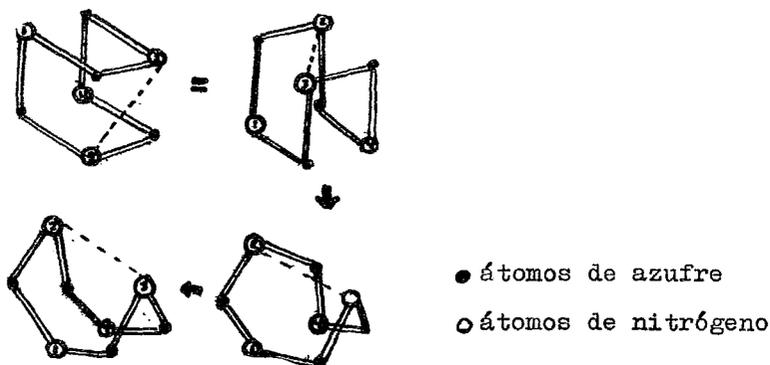
Puede explicarse la formación de S_4N_4 con átomos de nitrógeno coplanares con el uso del modelo (A) como sigue: Los principales enlaces que se forman son los S_1-N_3 y N_2-S_4 , mientras que los enlaces previos S_1-N_2 y N_3-S_4 rompen simultáneamente con la formación de nuevos enlaces como se ve en la Fig. (16).

Se produce una pequeña deformación, hasta en la geometría más estable, ver Fig. (17).

Otra geometría del S_4N_4 con átomos de azufre coplanares fue propuesta por medio de espectroscopía infrarroja y raman.

La extensión a orbitales moleculares Hückel y el CNDO-BWMO es a partir de una geometría con átomos de nitrógeno coplanares desde el punto de vista de la energía total del S_4N_4 . Por eso hay la posibilidad de interconversión de S_4N_4 entre las geometrías con átomos de nitrógeno coplanares y con átomos coplanares de azufre, utilizando los modelos vibracionales apropiados para uno y para otro.

Fig. (17)



Reacciones Generales.

En al año de 1956 M. Goehring (27), hizo un estudio del tetranitruro de tetraazufre y de sus derivados presentando algunas de las reacciones siguientes.

Reacción del S_4N_4 con amoniaco y con alcoholes.

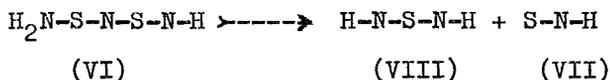
Rompiendo el anillo de S_4N_4 , en dos moléculas de S_2N_2 por calentamiento, se pueden llevar a cabo muchas reacciones químicas. Entre estas, están las reacciones con amoniaco y con alcoholes.

Ruff y Geisel (17) en su trabajo muestran que la reacción entre S_4N_4 y amoniaco produce un amoniato de composición $S_4N_4 \cdot 2NH_3$. En una reacción similar, el S_2N_2 da un amoniato de composición $S_2N_2 \cdot NH_3$.

Las reacciones de S_4N_4 con alcoholes son análogas a éstas con amoniaco. La formación de un producto $S_2N_2 \cdot CH_3OH$ pueden demostrarse por medio del espectro de absorción de la solución formada.

Tionitrocilatos metálicos del S_4N_4 .

Pueden prepararse a partir del amoniato del S_4N_4 por el camino de la imida (VII) según la siguiente reacción (27):



Esta reacción se lleva a cabo en presencia de ioduro dando $Pb(NS)_2$ (22,66) rojo; con el nitrato de talio, el $Tl(NS)_5$, $5Tl(NS)_3$ de color ocre y con el nitrato de plata el $Ag(NS)_2$ café rojizo. Para la preparación de estos tionitrocilatos pueden usarse soluciones de la imida (VI) en amoniaco líquido ó con alcohol.

En la reacción con metales de bajo número de oxidación se forman los tionitrocilatos de metales que tienen un alto número de oxidación, por ejemplo en el caso del compuesto de talio, en donde $Tl^{III}(NS)_3$ se forma a partir del $Tl^I(NO_3)$.

Complejos tionitrocíclicos de transición con metales del grupo VIII.

Muchos de estos compuestos se obtienen a partir del S_4N_4 y metales de transición del grupo VIII, estos compuestos tienen la composición general $M(NS)_4$ (67,68). Así el níquel, paladio, platino y el hierro, se incorporan como átomo central en compuestos de este tipo.

Estos compuestos no tienen análogos conocidos en la química de los metales de transición del grupo VIII.

La rareza en particular del sistema de resonancia del grupo $(NS)_2$, consiste en ser capaz de estabilizar diferentes estados de valencia inusitados de esos metales.

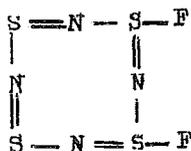
Halogenación del S_4N_4 .

Cuando se trata al S_4N_4 con halógenos se producen halogenuros de "Tiacilo" (69).

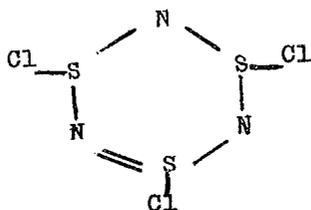
El sistema anular del S_4N_4 permanece intacto después de la fluoración con fluoruro de plata, produciendo el compuesto $S_4N_4F_4$ (IX) sólido e incoloro. Se obtiene también el SN_2F_2 volátil y el SNF .

La cloración del S_4N_4 produce el cloruro (XII) que es un sólido amarillo.

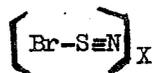
Por último, la bromación da un bromuro sólido color bronce (XIII) cuyo peso molecular no se ha determinado.



(XI)



(XII)



(XIII).

Estos compuestos contienen azufre con número de oxidación +4. Por lo tanto el tratamiento del cloruro trimérico con ácido clorhídrico concentrado desplaza a los azufres.

Compuestos Tiotritiacilo.

Son los derivados del S_4N_4 , que pertenecen a un grupo peculiar con la composición química S_4N_3X , donde X puede ser un halógeno, HSO_4^- , NO_3^- (70) .

El más común es el cloruro de tiotritiacilo, S_4N_3Cl que es un sólido amarillo que se obtiene de la reacción del S_4N_4 con cloruro de hidrógeno ó con monocloruro de azufre, ó de $[NSCl]_3$ con monocloruro de azufre.

La reacción del S_4N_4 con monocloruro de azufre ó con otro halogenuro de ácido *procede* por el camino de un producto intermediario color verde, S_3N_2Cl .

El cloruro de tiotritiacilo es solamente soluble en ácidos concentrados. Se han hecho pruebas físicas y químicas para determinar la estructura de los compuestos tiotritiacilo, pero la estructura no ha podido ser confirmada completamente.

En el año de 1957 T. S. Piper (49) realizó una reinvestigación sobre la reacción entre S_4N_4 y el cloruro de níquel en solución alcohólica en la cual se produce NiS_4N_4 (67).

Encontró que se obtienen una serie de compuestos tales como: $NiS_4N_4H_2$, NiS_5N_3H , y NiS_6N_2 .

Para la preparación del $NiS_4N_4H_2$, se combinó el S_4N_4 con NiS_2 anhidro en solución alcohólica a reflujo.

Utilizando difracción de rayos X se comprobaron las fórmulas moleculares del $NiS_4N_4H_2$ y del NiS_6N_2 , se comprobó además, que dichos compuestos se obtienen del NiS_5N_3H , y que existe la presencia de ligantes bidentados S_2N_2H y S_3N .

Por medio de estudios de difracción de rayos X se observó que el ligante S_3N tiene una de las siguientes estructuras : $S-N-S-S$ ó $N-S-S-S$.

Haciendo uso del espectro infrarrojo se observó que el hidrógeno se une al nitrógeno. Las bandas a 3000cm^{-1}

son las debidas a las vibraciones de elongación del enlace N-H. Además todos los compuestos muestran bandas en la región de $700-720\text{ cm}^{-1}$, resultando una buena evidencia de que todos estos compuestos tienen una estructura similar.

C.G.R. Nair y A.R.V. Murthy (50), en el año de 1962, estudiaron las reacciones hidrolíticas del S_4N_4 en un medio homogéneo.

Observaron que la hidrólisis alcalina del S_4N_4 da sulfito, tiosulfato, sulfato, y los productos de la hidrólisis ácida son: dióxido de azufre, azufre elemental y sulfuro de hidrógeno con trazas de politionatos,

En condiciones óptimas, el S_4N_4 reacciona con el sulfito consumiendo dos moles de sulfito por mol de nitruro de azufre dando dos moles de tritionato.

La reacción del S_4N_4 con ácido trisulfúrico da pentationato y tetracionato.

A.J. Banister y J.S. Padley (51) en el año de 1966 estudiaron la reacción del S_4N_4 con dicloruro de diselenio en presencia de cloruro de tionilo.

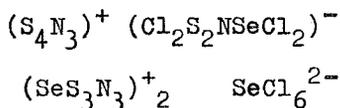
Al reaccionar el S_4N_4 y el dicloruro de diselenio con cloruro de tionilo se produce cloruro de tiotritiacilo y un compuesto $(\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2)_n$ propuesto

tentativamente como selenotritiahexacil cloroselenato,
(SeS_3N_3)₂ SeCl_6 .

Los investigadores siguieron el método de García-Fernández (52) para la obtención del Selenato de ditiacilpentacloro y no fueron capaces de obtenerlo.

Analizaron el espectro infrarrojo del producto insoluble de la reacción, indicando que consistía de una mezcla de cloruro de tiotritiacilo $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ y un compuesto con fórmula empírica $\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ que fue aislado por recristalización de ácido fórmico.

El espectro infrarrojo del ($\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$) recristalizado es muy similar al del $\text{S}_4\text{N}_3^+ \text{Cl}^-$ y dos de sus estructuras más probables son:



Los investigadores concluyeron que el ($\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$)_n se forma probablemente por la reacción del dicloruro de diselenio con el S_4N_4 ó con fragmentos de $(\text{SN})_x$ formados en la solución de cloruro de tionilo, y que los dos productos, cloruro de tiotritiacilo y ($\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$)_n, se forman independiente y simultáneamente.

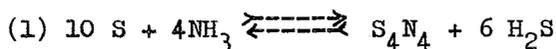
J.T. Nelson y J.J. Logowski (53) en el año de 1967 investigaron la reacción entre S_4N_4 y amoniaco en solución.

De acuerdo a datos espectrofotométricos sobre soluciones de amoniaco líquido conteniendo:

S, S_4N_4 , y $S_4N_4 + H_2S$ indican que no existe el equilibrio $10 S + 4NH_3 \rightleftharpoons S_4N_4 + 6 H_2S$ en un grado apreciable. El espectro de las soluciones de amoniaco líquido con S_4N_4 cambia con el tiempo y ésto puede interpretarse en términos de una reacción del tipo:



La adición de sales de plata a las soluciones de azufre-amoniaco produce Ag_2S insoluble, y después de la evaporación del disolvente, S_4N_4 ; con base en estos resultados los investigadores sugieren que las especies que se observan en la ecuación (1) están en equilibrio en solución, la adición Ag^+ es necesaria para desplazar el equilibrio hacia la izquierda.



Se señaló que en el proceso descrito por la ecuación (1) no hay evidencia de que toda el agua se elimine del sistema. Por los resultados espectroscópicos reportados junto con las observaciones sobre soluciones de amoniaco líquido y sulfuro de hidrógeno se encontró:

(a) que el S_4N_4 no existe como tal en las soluciones de azufre amoniacal y (b) que en el equilibrio definido por la ecuación (1) éste está establecido por la concentración del H_2S , que está por abajo de $10^{-5}M$.

En el año de 1967, V. Bertini y A. de Munno (54), sintetizaron derivados del 1,2,5, tiodiacilo a partir de hidrocarburos parafínicos activados y S_4N_4 .

Estos autores examinan la posibilidad de utilizar S_4N_4 en la síntesis de compuestos heterocíclicos conteniendo azufre y nitrógeno. Al hacer reaccionar S_4N_4 con aril parafinas activadas, se obtienen aril derivados del 1,2,5 tiadiazol.

La reacción del S_4N_4 e hidrocarburos parafínicos activados se lleva a cabo en un solo paso, pudiéndose obtener el derivado 1,2,3 tiadiazolínico.

A.P. Zipp y E.C. Evers (55), en el año de 1969 estudiaron el comportamiento conductimétrico de las soluciones de azufre y amoniaco.

La conductancia de soluciones de azufre y S_4N_4 en amoniaco líquido se midió a $0^\circ C$. Ambos solutos contienen electrolitos fuertes.

Los autores presentan los datos de conductancia

para el SNH_3 y para el $\text{S}_4\text{N}_4\text{-NH}_3$, así como algunas observaciones espectrales sobre el sistema.

Proporcionan además, tablas de conductancia para las soluciones de azufre, al igual que para el S_4N_4 .

K.J.Wynne y W.L. Jolly (56), en el año de 1967 realizaron la reacción entre Mo(CO)_6 con el S_4N_4 en benceno a reflujo, formándose un sólido amorfo negro explosivo con fórmula $\text{MoS}_5\text{N}_5\text{CO}$. Este compuesto es insoluble en todos los disolventes orgánicos comunes.

En el año de 1970 S.A. Lipp y W.L. Jolly (57), trabajaron en la reacción del S_4N_4 con ácido sulfúrico al 100%, y encontraron que los productos producidos son: dióxido de azufre, ácido sulfámico, ión bisulfato, ión disulfato, ion amonio y un catión que no pudieron identificar, pero que es probable que contenga una ligadura azufre-nitrógeno, pues presenta un intenso Uv y un espectro de absorción visible complejo.

La estequiometría de la reacción se determina por una combinación de técnicas analíticas.

A. Lipp y W.L. Jolly (57) trataron de caracterizar los productos estables de la reacción a partir del decaimiento de las especies intermediarias como el S_2N_2 . Plantearon la posibilidad de establecer la estequiometría de la

reacción utilizando con buenos resultados los procedimientos analíticos siguientes: conductividad eléctrica, espectroscopía Uv y visible, análisis químico clásico, espectro de resonancia espin-electrónico y r.m.n.

No obstante los buenos resultados obtenidos en esta investigación; no puede decirse que la reacción de S_4N_4 con ácido sulfúrico haya sido totalmente comprendida, hasta que todas las especies derivadas de ella sean plenamente identificadas.

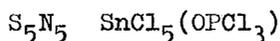
En el año de 1970 Y. Sasaki y F.P. Olsen(58) estudiaron la sustitución nucleofílica del S_4N_4 y su reacción con bencilaminas.

El polisulfuro de bencilidenimina se descompone térmicamente hasta azufre y trifenil-S-triacina, la cual reacciona con bencilamina dando polisulfuros de bencilamonio, amoniaco y N-bencilidenbencilamina.

El polisulfuro de bencilamonio se descompone al aire en azufre, sulfuro de hidrógeno, y tiosulfato de bencil amonio .

A.J. Banister, J.A. Durrant, J. Rayment y H.M. M. Shearer (59), en el año de 1976, hicieron un estudio acerca de las reacciones de S_4N_4 con halogenuros, y de la preparación y estructura del estanato (III) de pentacloro ciclopentatiaceno (Cloruro de fosforilo).

Estos investigadores al hacer reaccionar S_4N_4 , cloruro de sulfurilo y tetracloruro de estaño con cloruro de fosforilo, obtuvieron $S_4N_4 \cdot POCl_3 \cdot SnCl_4$ y la nueva sal de ciclopentatiaceno.

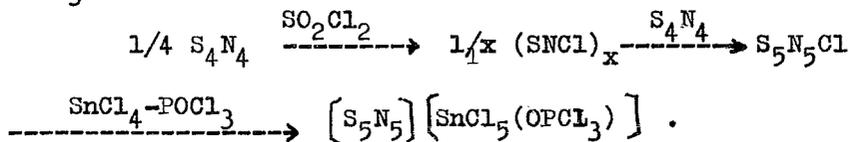


Haciendo estudios de difracción de rayos X concluyeron que este catión tiene una estructura tipo azuleno como la encontrada en $[S_5N_5][S_3N_3O_4]$.

También estudiaron las reacciones de $S_3N_2Cl_2$, $(SNCl)_3$, S_4N_3Cl , S_4N_4 , $(S_4N_4)_2$, y $SnCl_4$ con $POCl_3$.

En este trabajo los autores muestran tres métodos para obtener las sales de ciclopentatiaceno $S_5N_5^+$.

Reportan la síntesis del aducto; $S_4N_4 \cdot POCl_3 \cdot SnCl_4$ y del $S_5N_5 \cdot SnCl_5(OPCl_3)$ del S_4N_4 , tetracloruro de estaño y cloruro de sulfurilo(1:1:1) en $POCl_3$.



Reportan la acción del POCl_3 a temperaturas arriba de 105°C sobre cada uno de los compuestos S_4N_4 , $(\text{S}_4\text{N}_4)_2$, SnCl_4 , $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ y $(\text{SNCl})_3$.

G. B. Street, R. L. Bingham, J.I.Crowley y J. Kuyper (60), en el año de 1977, estudiaron la preparación de compuestos de alta conductancia derivados de la reacción a temperatura ambiente, del S_4N_4 sólido con halógenos.

Los investigadores reportan los resultados preliminares de la bromación del S_4N_4 sólido aislado ($\epsilon = 10^{-14} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C) la que conduce a un material de alta conductancia de composición $(\text{SNBr}_{0.4})_x$ con propiedades físicas y espectrales muy similares a las de $(\text{SN})_x$ bromado en condiciones similares.

Los autores muestran el espectro infrarrojo del S_4N_4 bromado en película, el cual coincide aproximadamente con el del $(\text{SN})_x$ bromado (1000, 810, 690, y 620 cm^{-1}), las cuatro bandas de intensidad asociadas con el S_4N_4 están ausentes (930, 700, 558, y 345 cm^{-1}), los productos de la bromación del S_4N_4 y del $(\text{SN})_x$ muestran picos raman a 154 y 230 cm^{-1} atribuidos a enlaces débiles Br_2 ó Br_3 .

El dato de difracción de rayos X de un cristal pobremente bromado de S_4N_4 exhibe un fuerte pico que corresponde a los 102 picos del $(\text{SN})_x$ bromado. La densidad de los dos materiales es la misma, 2.65 g ml^{-1} , con un error experimental mínimo.

Calentando ambos materiales, estos actúan similarmente. Los investigadores observaron que el S_4N_4 reacciona rápidamente con el ICl y con el IBr a temperatura ambiente produciendo sólidos conductores.

R. D. Smith y B. Street (61), en el año de 1977 hicieron un estudio sobre la espectroscopía de masas de la fase de vapor de especies poliméricas bromadas del nitruro de azufre y del tetranitruro de tetraazufre. De acuerdo con un trabajo previo de R.D. Smith(71) que muestra que la mejor fase gaseosa de las especies de $(SN)_x$ es un isómero acíclico, $(SN)_4$, con propiedades diferentes del tetranitruro de tetraazufre. El isómero $(SN)_4$ se polimeriza espontáneamente sobre superficies frías a la forma $(SN)_x$.

Estos investigadores examinaron la fase de vapor de los compuestos formados cuando el S_4N_4 es bromado en solución de CS_2 . Reportan las propiedades físicas y químicas casi indistinguibles de las del $(SNBr)_x$. Los investigadores identificaron la fase gaseosa óptima de las especies para cada uno de estos compuestos y muestran que el espectro de la bromación del $(SN)_x$ y la bromación del S_4N_4 son casi idénticas.

Para identificar la fase gaseosa de las especies utilizaron diferentes técnicas de espectrometría de masas como el impacto electrónico convencional, ionización química y radiación modulada molecular.

Las especies volatilizadas de la bromación $(SN)_x$ y de la bromación del S_4N_4 fueron idénticas, consistiendo de Br_2 , $NSBr$, $(SN)_4$, isómeros de S_4N_4 y pequeñas cantidades de HBr , S_2Br_2 y otros compuestos de azufre-nitrógeno. La fase gaseosa de especies observadas de S_4N_4 tratado con ICl fueron: I_2 , ICl , S_4N_4 , $NSCl$, HCl , HI y pequeñas cantidades de S_2Cl_2 y otros compuestos de azufre-nitrógeno.

Los investigadores estudiaron los vapores de la bromación del S_4N_4 en solución de CS_2 y encontraron los siguientes productos: $HSCN$, $BrSCN$, ICS_3N_2 , además de HBr , $NSBr$, Br_2 y compuestos de azufre-nitrógeno.

M. A. Chwan, K. Chiang, A.J. Heeger, J. Milliken, y A. G. McDiarmid (62), en 1977, sintetizaron halogenuros politiacílicos metálicos del S_4N_4 .

Los autores descubrieron un método sencillo para sintetizar halogenuros de politiacilo directamente del S_4N_4 .

Los investigadores reportan en este trabajo que los compuestos metálicos formados por la bromación del S_4N_4

tienen la composición general $(\text{SNBr}_{0.4})_x$ y que bombeando al alto vacío a 80°C por cuatro horas se produce un polvo metálico clor cobre de composición $(\text{SNBr}_{0.25})_x$.

Los autores reportan los detalles experimentales de la síntesis, de los productos formados del S_4N_4 y Br_2 , ICl , IBr , y algunas de sus más importantes propiedades físicas.

Concluyeron que el S_4N_4 pulverizado polimeriza a temperatura ambiente en presencia de Br_2 , ó vapor de ICl a una serie de compuestos metálicos sólidos de alta conductancia, de composición aproximada $(\text{SNBr}_{0.4})_x$ $[\text{SN}(\text{ICl})_{0.4}]_x$ respectivamente.

El IBr en solución de CCl_4 reacciona con S_4N_4 a temperatura ambiente dando un sólido conductor de composición $[\text{SN}(\text{IBr})_{0.40}]_x$.

D.H.R. Barton y W.A. Bubb (53), en el año de 1976, estudiaron algunas reacciones de heterociclos insaturados de nitrógeno-azufre con sustratos nucleofílicos.

Encontraron que el S_4N_4 es relativamente poco electrofílico; en cambio el cloruro de tiotritiacilo ($\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$) y especialmente el cloruro de tiotritiacilo ($\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) reaccionan rápidamente con moléculas electrónicamente ricas.

Debido a esto, la diversidad de mecanismo de reacción seguidos por estos reactivos, limita su utilidad sintética.

Los autores consideraron varios miembros de la familia de heterociclos azufre-nitrógeno cuya utilidad sintética potencial ha sido escasamente estudiada (72).

En este trabajo los investigadores describen los resultados de la reactividad del S_4N_4 , (S_4N_3Cl) $(S_3N_3Cl_3)$ el derivado monómero $(NSCl)$ y del S_4N_2 hacia sustratos orgánicos electrónicamente ricos.

J. Bojes y T. Chivers (64), en el año de 1977, estudiaron la preparación de aniones binarios nitrógeno-azufre $S_3N_3^-$ y $S_4N_5^-$, a partir de S_4N_4 y azidas.

La reacción del S_4N_4 con metales alcalinos ó azidas de tetraalquil amonio en etanol producen el anión pentanitruro de tetraazufre, $S_4N_5^-$ (Li, Na, K), ó el anión trinitruro de tetraazufre, $S_3N_3^-$ (Rb^+).

El anión $S_3N_3^-$ puede formarse de la reacción del S_4N_4 con sulfito de sodio en exceso, en etanol, pero se produce además $S_4N_5^-$, cuando existe exceso de S_4N_4 . La reacción de $BuN^+ S_3N_3^-$ con S_4N_4 produce $BuN^+ S_4N_5^-$.

Estos investigadores realacionan la importancia de las propiedades metálicas y el comportamiento de superconductor de los polímeros del nitruro de azufre y enfocan su atención en los compuestos binarios nitrógeno-azufre.

Estudian la reacción efectuada entre el S_4N_4 con diferentes agentes oxidantes inorgánicos, y el aislamiento y caracterización de cationes binarios nitrógeno-azufre, $S_3N_2^+$, $S_4N_3^+$, $S_4N_4^{2+}$, $S_5N_5^+$ y $S_6N_4^{2+}$.

En el año de 1978 C. Vezzoli y J. Abel (65), hicieron un estudio de la alta presión de azufre observada durante la descomposición del S_4N_4 .

Estos investigadores determinaron la relación entre el material color negro y un estado intermedio de la estructura del S_4N_4 y la estructura de la cadena del S_x fibroso.

El propósito de estos experimentos fue relacionar la cadena estructural metálica $(SN)_x$, y analizar la fase de equilibrio entre el S_4N_4 y $(SN)_x$.

De acuerdo a estudios de difracción de rayos X y experimentos eléctricos de la descomposición del S_4N_4 a 37K bar, se encuentra que el mismo muestra alta conductancia.

Estos investigadores observaron que la descomposición del S_4N_4 a alta presión procede por medio del rompimiento del enlace en el anillo y la probable formación temporal de una estructura fragmentada.

Se obtuvo la formación del azufre negro debido a la fase transitoria en la cadena por la liberación de nitrógeno.

Propusieron un modelo experimental por medio de rayos X para el azufre negro y su posible precursor.

CONCLUSIONES.

Durante un gran periodo de tiempo existió desacuerdo sobre la estructura del S_4N_4 , hasta que en el año de 1944 Chia-Si Lu y Donohue (20), propusieron su estructura conocida con el nombre de "estructura coplanar del nitrógeno" para el S_4N_4 , ver Fig. (2), terminando con la controversia.

En el año de 1963 Sharma y Donohue (22), confirmaron la validez de la estructura coplanar del nitrógeno, por medio de un estudio tridimensional de rayos X.

Lippincott y Tobin (21), con base en estudios de infrarrojo y raman obtuvieron una estructura para el S_4N_4 denominada "estructura coplanar del azufre" en la que resalta que los átomos tienen estados de valencia normales.

Posteriormente diversos investigadores realizaron revisiones de estos trabajos e hicieron estudios de difracción de rayos X, difracción electrónica, e investigaciones espectroscópicas y confirmaron que la estructura del S_4N_4 tiene una simetría D_{2d} y es conocida como la "estructura coplanar del nitrógeno". En la cual los cuatro átomos de nitrógeno están en el plano y la distancia entre S-N es $1.616 \pm 0.010 \text{ \AA}$ con un ángulo de unión al nitrógeno ($S-N-S$) de 113° y al azufre ($N-S-N$) de 105° .

Utilizando la fórmula de Wolfsberg-Helmholtz se obtuvieron los valores de las cargas atómicas, es decir por medio de orbitales moleculares.

Dichos cálculos indicaron que la estructura con los átomos coplanares de nitrógeno es energéticamente más favorable comparándola con la estructura coplanar del azufre en 32Kcal/mol.

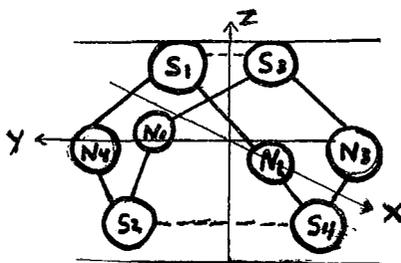
Lippincott y Tobin (21) propusieron la estructura coplanar del azufre basándose en la observación de la línea raman a 888cm^{-1} correspondiente al enlace N-N (comparada con la línea raman 893 cm^{-1} para N_2H_4). Esta estructura requiere de enlaces N-N.

Lindquist (31), discutió la posibilidad de que los enlaces S-S ocurran a través del plano de los átomos de nitrógeno.

La posible utilización de orbitales d por los átomos de azufre fue estudiada por Glemser (32) .

En la fig. (11) se observa la estructura geométrica del tetranitruro de tetraazufre.

Fig. (11)



Analizando los diferentes estudios que sobre la espectroscopía del S_4N_4 se han realizado, se puede concluir que:

El S_4N_4 tiene una estructura molecular con átomos de nitrógeno coplanares. La fórmula electrónica de la molécula es la estructura polar de Lewis.

No hay hibridación sp en el azufre ó nitrógeno. Los enlaces N-S y S-S forman enlaces sencillos involucrando orbitales puros p. No existe enlace N-N .

La deslocalización electrónica se debe a que los electrones p, están deslocalizados, en un par solitario de nitrógeno a los orbitales p en los átomos de azufre, en donde el nitrógeno está enlazado.

A la molécula del S_4N_4 se le puede considerar como una nueva clase de aceptor electrónico ó centro atrapador de materiales sólidos.

De entre la gran diversidad de reacciones del S_4N_4 , la formación de aductos es de las más estudiadas, encontrándose que se forman gran cantidad de estos, siendo el $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ uno de los más significativos y más fáciles de obtener .

Por la gran cantidad de reacciones que pueden efectuarse con el S_4N_4 existen muchas de ellas que no

han sido ampliamente estudiadas, como en el caso de la reacción entre S_4N_4 y sustratos nucleofílicos entre otras.

Debido a la importancia actual de los conductores metálicos y superconductores, el S_4N_4 ha sido objeto de recientes investigaciones pues es parte fundamental en la obtención de los mismos.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- M. Gregory, J. Pharm. 21, 315, 22, 301, (1835).
- 2.- E. Soubeiran, Ann. Chim. Phys. 67, 71, (1838).
- 3.- J. M. Fordos y A. Gélis, Comp. Rend. 31, 702,
(1850)
- 4.- A. Andreocci, Z. Anorg. Chem. 14, 246, (1896).
- 5.- M. Becke-Goehring, Inorg. Synth. 6, 123, (1960).
- 6.- Villena-Blanco, et, al, Inorg. Synth, 9, 98,
(1967).
- 7.- Arnold, Hugill, y Hutson, J. Chem. Soc. 1645
(1936).
- 8.- Macbeth y Graham, Proc. Roy. Irish. Acad. 36, 31
(1923).
- 9.- B. Cohen, T. R. Hooper, D. Peacock., J. Inorg.
Nucl. Chem. 28, 919 (1966).
- 10.- D. K. Padma, V. Subrahmaya, Bhat, y A.C. Vansudeva
Murthy, Inorg. Chim. Acta 20, 153
(1976).
- 11.- W. L. Jolly y M. Becke-Goehring, Inorg. Chem. 1, 76,
78, (1962).
- 12.- V. M. Chapela, Tesis Doctoral, Imperial College
London University, (1979).
- G. Mendoza-Díaz, Tesis de Licenciatura, UNAM México
(1980).

- 13.- Bett. J. A. S., y C. A. Winkler, J. Physic. Chem. 68,
2501, (1964).
- 14.- R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. 88, 539, (1913).
- 15.- R. Schenck, Annalen, 290, 171, (1896).
- 16.- Muthman y Clever, Z. Anorg. Chem. 13, 200, (1896).
- 17.- Ruff y Geisel, Ber. 37, 1573, (1904).
- 18.- Meuwsen y Holch, Ber. 64, 2, 301, (1931).
- 19.- Jaeger y Zanstra. Proc. K. Akad. Wetensch. 34, 782 ,
(1931).
- 20.- Chia-Si Lu y Donohue, J. American. Chem. Soc. 66, 818,
(1944).
- 21.- Lippincott y Tobin, J. Chem. Physics, 21, 1559, (1953).
- 22.- Sharma y Donohue, J. Acta Cryst. 16, 891, (1963).
- 23.- D. Clark, J. Chem. Soc. 1615, (1952).
- 24.- D. Chapman y A. G. Massey, Trans. Faraday. Soc. 58,
1291, (1962).
- 25.- O. Hassel y H. Viervoll, Tidsllr, Kemi, Berg. Met. 3
7, (1943).
- 26.- M. Goehring, Quarterly Reviews. 10, 437, (1956).
- 27.- P.S. Braterman, J. Chem. Soc. 2297, (1965).
- 28.- A. G. Turner y F. S. Mortimer, Inorg. Chem. 5 (5) 906,
(1966).

- 29.- D. Chapman y T. C. Wadington, Trans. Faraday Soc.
58, 1679, (1962).
- 30.- R. Gleiter, J. Chem. Soc. A18, 3174, (1970)
- 31.- Lindquist, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 159, (1958)
- 32.- O. Glemser, Angew Chem. Inter, 2 530, (1963)
- 33.- D. Chapman, G. Massey, R.M. Golding y D.Hughes,
Proc. Chem. Soc. 377 (1961)
- 34.- A.P. Ashley y E.L. Torrible, Can Jour. Chem 47, 2587,
(1959)
- 35.- S.A. Lipp, J.L. Chang y W.L. Jolly, Inorg. Chem. 9, (9),
1970, (1970).
- 36.- M.S. Gopinathan y M.A. Whitehead, Can Jour. Chem. 53,
1343, (1975)
- 37.- I.S. Butler, y T. Sawai, Can. Jour. Chem. 55, 3838,
(1977)
- 38.- K. Tanaka, T. Yamabe, A. Tachibana, H. Kato, y K. Fukui,
J. Physical. Chem. 82, 19, 2121, (1978)
- 39.- K.J. Wynne y W.L. Jolly, J. Inorg. Nucl. Chem. 30,
2851, (1968).
- 40.- M.G.B. Drew, D.H. Templeton, y A. Zalkin, Inorg. Chem. 6
10, 1906, (1967).
- 41.- Neubauer y Weiss, Z. Anorg. Allgem. Chem. 303, 28
(1960).
- 42.- B. J. McCormick y B.M. Anderson, J. Inorg. Nucl. Chem.
vol. 32, 3416, (1970)
- 43.- C.H. Chang y F.P. Olsen, Inorg. Chemistry 11, (11)
2836, (1972)

- 44.- W.L. Mock e I. Mehrotra, J.C.S. Comm. 123, (1976)
- 45.- U.Thewalt, Angew. Chem. Int 15,(12), 765, (1976)
- 46.- M.R. Brinkman y L.H. Sutcliffe, J. of Magnetic Reson.
28, 263, (1977)
- 47.- G.C. Alange y A.S. Banister, J. Inorg. Nucl. Chem. 40 (2)
203, (1977)
- 48.- K. Tanaka, T. Tamabe, A. Noda, K. Fukui, H. Kato, J. Phys
Chem 82. 1453, (1978)
- 49.- T.S. Piper, J. Amer. Chem. Soc. 80 30, (1958)
- 50.- G.G.R. Nair, y A.R.V. Murthy J. Inorg.Nucl. Chem 25, 453
(1963) .
- 51.- A.J. Banister y J.S. Padley, J. Chem. Soc (A) 1437 (1967)
- 52.- H. García-Fernández, Bull. Soc. Chim de France 4, 1210
(1973)
- 53.- J.T. Nelson y J.J. Lagowski, Inorg. Chem. 6 (7) 1292
(1967)
- 54.- V. Bertini y A.De Munno, Gazz. Chim. Ital. 97 (11) 1614
(1967)
- 55.- A.P. Zipp y E.C. Evers, Inor. Chem. 8 (8) 1746 (1969)
- 56.- K.J. Wynne y W.L. Jolly, Inor, Chemistry 6 (1) 107 (1967)
- 57.- S.A. Lipp y W.L. Jolly, Inorg. Chem 10 (1), 33, (1971)
- 58.- Y. Sasaki y P. Olsen, Can. Jour. of Chem. 49, 271 (1970)
- 59.- A.J. Banister, J.A. Durrant, I.Raiment y H.M.Shearer,
J. Chem. Soc. Dalton, 10,928, (1976).
- 60.- G.B. Street, R.L. Bingham, J.I. Crowley, y J. Kyper,
J.Can. Soc. Comm. 464 , (1977)

- 61.- R.D. Smith y B. Street, Inorg. Chem. 17 (4) 38, (1978)
- 62.- M. Ankhtar, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Milliken y A.G. McDiarmid, Inorg. Chem 17 (6) 1539 (1978)
- 63.- P.H.R. Barton W.A. Bubb, J. Can. Soc. Perkin 1, 916
(1976)
- 64.- J. Bojes, y T. Chivers, Inorg. Chem. 17 (2), 318 (1978)
- 65.- G.C. Vezzoli y J. Abel, Science Vol. 200, 765 (1978)
- 66.- M. Goehring, J. Weiss y G. Zirker, Z. Anorg. Chem 278, 1
(1955)
- 67.- M. Goehring, K.W. Daun y J.W. Weiss, Z. Naturforsch., 298,
lob, 58, (1955)
- 68.- E. Fluck, M. Goehring y J. Weiss, Z. Anorg. Chem. 287,
51, (1956)
- 69.- O. Glemser, R. Schröder, y H. Haeseler, Angew. Chem
279, 28, (1955)
- 70.- E. Demarcay, Compt. Rend. 1066, 91, (1880)
- 71.- R.D. Smith, J.R. Wyatt, J. De Corpo, F.E. Sealfeld
I.A.G. McDiarmid, Jour. Chem. Soc. 99, 1726 (1977)
- 72.- A.J. Banister, Inorg. Chem. 3 ; (41) (1975) .
- 73.- W.P. Griffith, The Chemistry of the Rarer Platinum
Metals Chap 5. Interscience, N.Y. (1967)
- 74.- M. Goehring, y Ebert, Z. Naturforsch. lob, 241 (1955)