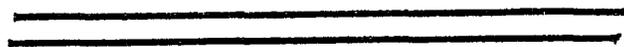


Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



"PSEUDOHALÓGENOS Y ELECTRONEGATIVIDAD"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

EMILIO LORENZO MASSIMI MALO



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.

INDICE GENERAL

Introducción.	1
<u>CAPITULO 1.</u>	3
PSEUDOHALOGENOS	4
1.1 <u>Compuestos de coordinación de pseudohalógenos</u> <u>$M(PX)_n$.</u>	5
1.2 <u>Solubilidad de los compuestos metálicos de</u> <u>pseudohalógenos y halógenos MPX y MX (13).</u>	25
1.3 <u>Acidos pseudohalogénicos HPX (13).</u>	26
1.4 <u>Interhalogen-pseudohalógenos XPX.</u>	27
1.5 <u>Polipseudohalógenos $(PX)_n^-$, $X(PX)_n^-$.</u>	30
1.6 <u>Compuestos interpseudohalógenos PXPX.</u>	31
<u>CAPITULO 2.</u>	32
NUEVOS PSEUDOHALOGENOS	33
2.1 <u>Aniones pentapluorofenóxido $(pfp)^-$, pentacloro-</u> <u>fenóxido $(pcp)^-$, tiocetato $(tac)^-$, pentafluoro-</u> <u>hencentiolato $(fbt)^-$, hencentiolato $(bt)^-$,</u> <u>$(2,4,6\text{-triclorofenil})\text{carbodi-imida } (Cl_3cd)^-$,</u> <u>$(2\text{-clorofenil})\text{carbodi-imida } (Clcd)^-$.</u>	33
2.2 <u>Radicales pentafluoroortotelurato $(OTeF_5)$ y penta-</u> <u>fluoroselenato $(OSeF_5)$.</u>	35
2.3 <u>Anión triclanometanoico $(C(CN)_3)^-$.</u>	38
2.4 <u>Radical libre bis-(trifluorometil)nitróxido</u> <u>$(CF_3)_2NO$.</u>	38
2.5 <u>Discusión.</u>	39

<u>CAPITULO 3.</u>	43
ELECTRONEGATIVIDAD GRUPAL	44
3.1 <u>Electronegatividad (E).</u>	44
3.2 <u>Electronegatividad grupal (Eg).</u>	45
3.3 <u>Método de Sanderson.</u>	46
3.4 <u>Método de Huheey.</u>	46
3.5 <u>Método de Bohm.</u>	49
3.6 <u>Comentarios.</u>	50
<u>CAPITULO 4.</u>	51
MODELO DE ELECTRONEGATIVIDAD EFECTIVA	52
4.1 <u>Introducción.</u>	52
4.2 <u>Cálculo de electronegatividad efectiva (E_{E}).</u>	52
4.3 <u>Resultados.</u>	53
<u>CAPITULO 5.</u>	59
ELECTRONEGATIVIDAD Y PSEUDOHALÓGENOS	59
5.1 <u>Electronegatividad efectiva y pseudohalógenos.</u>	60
Conclusiones.	63
Bibliografía.	65

INTRODUCCION

En este trabajo se presenta una revisión crítica de los pseudohalógenos y se propone un método de cálculo de electronegatividad grupal, que da valores aceptables para pseudohalógenos y otros radicales libres.

La revisión crítica de pseudohalógenos, pretende describir, la forma en que ha ido evolucionando, la analogía de los pseudohalógenos históricamente, tratando de establecer las propiedades más importantes del carácter pseudohalógeno.

En la revisión, se hace énfasis en el mismo, en toda la química, que se ha desarrollado en torno a esta analogía.

El desarrollo de un método simple de cálculo de electronegatividad grupal, puede ser una herramienta muy útil, para sistematizar la química de grupos poliatómicos que se comportan como entidades. (Radicales libres).

El modelo de cálculo de electronegatividad grupal, que se muestra en este trabajo, propone dos correcciones, a la media geométrica (de los átomos constituyentes) postulada a partir del principio de igualación de electronegatividad. La primera corrección, incorpora el efecto de localización electrónica en el átomo "central" de un grupo, y la segunda, la observación de que la contribución más importante a la electronegatividad grupal proviene del átomo central del grupo.

Los valores de electronegatividad, obtenidos mediante el método anterior, destacan la importancia de este parámetro, en la química de los pseudohalógenos.

Se utiliza la terminología de átomo central para designar al átomo que da forma a un grupo o al átomo central de un grupo. Esta terminología parece estar un tanto confusa, ya que el átomo central de un grupo es el átomo central de un grupo y para este grupo, el átomo que da forma a un grupo, cuando se habla de átomo central, es el átomo central de un grupo. Se utilizó esta terminología para designar al átomo central de un grupo.

CAPITULO 1.

PSEUDOHALÓGENOS

- 1.1 Compuestos de coordinación de pseudohalógenos
 $M(PX)_n^-$.
- 1.2 Solubilidad de los compuestos metálicos de pseudo-
halógenos y halógenos MPX y MX(13).
- 1.3 Acidos pseudohalógenos HPX (13).
- 1.4 Interhalogen-pseudohalógenos XPX.
- 1.5 Polipseudohalógenos $(PX)_n^-$, $X(PX)_n^-$.
- 1.6 Compuestos interpseudohalógenos PXPX.

PSEUDOHALOGENOS

En 1925 Birchenbach y Kellerman (1) definen un pseudohalógeno como: "Cualquier agregado químico compuesto por dos o más átomos electronegativos, los cuales en estado libre tienen ciertas características de los halógenos libres; pueden así mismo, combinarse con el hidrógeno para formar un ácido y con plata formar una sal insoluble en agua".

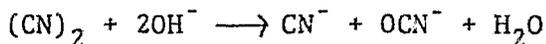
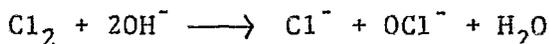
En una revisión (2) de 1954, se proponen las siguientes similitudes entre Halógenos (X) y Pseudohalógenos (PX):

- 1° Son muy volátiles en estado libre.
- 2° Presentan gran afinidad hacia los metales, con los cuales se combinan directamente para formar sales, Ejem: $K_2 [Hg(SCN)_4]$, $Na [Ag(CN)_2]$, etc.
- 3° Las sales de plata, plomo y mercurio son insolubles en agua.
- 4° Forman Acidos pseudohalógenicos HPX, algunos de los cuales son muy disociados.
- 5° Son capaces de formar compuestos interhalogen-Pseudohalógenos XPX, interpseudohalógenos PXPX como son: ICN, CIN_3 , CNSCN, CNN_3
- 6° Pueden prepararse en estado libre mediante oxidación química o electroquímica de sus hidrácidos, sus sales o mediante descomposición de los perhaluros.
- 7° Forman compuestos $(PX)_n$ ó $(XPX)_n$ como son: $Cs(SeCN)_3$, $K(SeCN)I_2$.

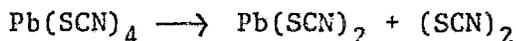
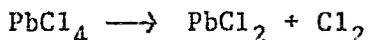
Moeller (3) agrega las siguientes observaciones:

8° Formación de compuestos de propiedades y composiciones similares. Ejem: COCl_2 vs. $\text{CO}(\text{N}_3)_2$, SO_2Cl_2 vs. $\text{So}_2(\text{N}_3)_2$, ICl vs. ICN , SiCl_4 vs. $\text{Si}(\text{NCS})_4$.

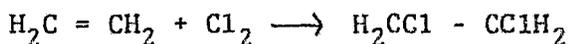
9° Reacción de los grupos libres con el ión hidróxilo Ejem:



10° Descomposición de los compuestos de Pb(IV) con calor



11° Adición de los grupos libres a la unión etilénica:



Los materiales considerados como PX son: $(\text{CN})_2$, $(\text{SeCN})_2$, $(\text{SCSN}_3)_2$, $(\text{OCN})_2$, y los iones: CN^- , SeCN^- , SCSN_3^- , OCN^- , CNO^- , N_3^- , TeCN^- . Y las formas iso: NCS^- , NCSe^- , NCO^- , NC^- y probablemente NCTe^- .

En la Tabla I se muestran algunos datos de distribución de carga en las moléculas PX^- (4).

En las Tablas II y III se presentan los $(\text{PX})_2$ y algunas de sus propiedades químicas y físicas (3)

1.1 Compuestos de Coordinación de Pseudohalógenos $\text{M}(\text{PX})_n$.

La propiedad más explorada de los PX, ha sido su capacidad para formar compuestos de coordinación con metales de transición, la cantidad de complejos que se sintetizan cada año es asombrosa, (5) (6) (7) (8) (9) y la versatilidad de los mismos como aniones ambivalentes (10) ha estimulado una gran cantidad de investigación.

I O N	cargas parciales atómicas		
	δ_A	δ_B	δ_C
NC ⁻	-0.2501	-0.7499	—
N ₃ ⁻	-0.8060	+0.6121	-0.8060
NCO ⁻	-0.7712	-0.0442	-0.1846
NCS	-0.4826	+0.1934	-0.7108
NCS ^{e-}	-0.3941	+0.2345	-0.8404
NCTE ⁻	-0.4919	+0.1859	-0.6940
CNO ⁻	-1.1663	+0.6516	-0.4852

Nota: Todas las moléculas son lineales del tipo ABC⁻.

TABLA I DISTRIBUCION DE CARGA DE ALGUNOS PX.

ESPECIE	Métodos de preparación por oxidación química o electroquímica.	Reacciones típicas de pseudohalógenos.	Propiedades físicas
(SCN) ₂	$\text{Pb(SCN)}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{SCN})_2 + \text{PbBr}_2$ $4\text{HSCN} + \text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn(SCN)}_2 + (\text{SCN})_2$ <p>También puede obtenerse a partir de oxidación electrofítica</p>	$(\text{SCN})_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SCN}^- + \text{I}_2$ $(\text{SCN})_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{SCN}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ $(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SCN}^- + \text{HOSCN}$ $\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{SCN})_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{SCN})_2$ <p>En soluciones raras a 1M el tiocianógeno es dímérico (CN)₂. En mayores concentraciones tiene altas formas poliméricas.</p>	<p>El (SCN)₂ es soluble en cloruro de etilo, bromuro de etilo y eter etílico.</p> <p>El (SCN)₂ sólido funde a -2° a -3°C.</p>
(CN) ₂	$2\text{Cu}^2 + 6\text{CN}^- \rightarrow 2\text{Cu(CN)}_2^- + (\text{CN})_2$ $2\text{HgCN}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} 2(\text{CN})_2 + 2\text{HgO}$ <p>Mediante oxidación electrofítica de los cianuros fundidos también puede obtenerse el (CN)₂.</p>	$(\text{CN})_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{CN}^- + \text{I}_2$ $\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{CN})_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{CN})_2$ <p>La hidrólisis del (CN)₂ va por dos caminos en uno de ellos se forma el HCN y el HOCN, descomponiéndose este último dando finalmente urea. En el otro camino el (CN)₂ reacciona con dos moléculas de agua formando oxalato de amonio.</p> $x(\text{CN})_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} (\text{CN})_x$	<p>El (CN)₂ es un gas incoloro, venenoso y soluble en agua cuyo punto de ebullición es -21.17°C y su punto de fusión -27.9°C.</p>
(SCSN ₃) ₂	$2\text{MSCSN}_2 + \text{B} \rightarrow (\text{SCSN}_3)_2 + 2\text{M}^+ + 2\text{B}^-$ <p>donde B = Cl₂, Br₂, I₂, MnO₂, KMnO₄, H₂O₂, KIO₃, H₂CrO₄, H₂SO₄, POCl₃</p> <p>En total la oxidación electrofítica de HSCSN₂ también da (SCSN₃)₂.</p>	<p>Este compuesto es inestable y por choque o impacto puede explotar, de acuerdo a la siguiente reacción:</p> $(\text{SCSN}_3)_2 \rightarrow \text{SCN}_2 + \text{CS} + (\text{SCN})_2$ <p>En hidrólisis transcurre:</p> $(\text{SCSN}_3)_2 + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{SCSN}_3^- + \text{CSN}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	<p>El (SCSN₃)₂ es un sólido blanco cristalino, soluble en alcohol metílico, etílico, eter dietílico, tetracloruro de carbono y Xileno.</p>

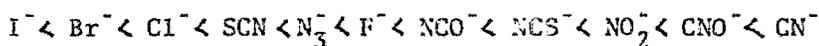
TABLA 11. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS (SCN)₂

$(\text{OCN})_2$	$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CNO}_2 + (\text{OCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{CNBr} \longrightarrow 2\text{AgBr} + (\text{OCN})_2$ <p>Birchenbach y Kollerermann, obtuvieron una solución por medio de la electrólisis del cianato de potasio en metanol, capaz de liberar yodo de las soluciones de Ioduro y disolver Cu, Zn, Fe sin evolución gaseosa.</p>	$(\text{OCN})_2 + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{OCN}^- + \text{I}_2$ $(\text{OCN})_2 + \text{M} \longrightarrow \text{M}^{+2} + 2\text{OCN}^-$ <p style="text-align: center;">M= Zn, Cu, Fe</p>	Soluble en metanol
$(\text{SeCN})_2$	$\text{I}_2 + 2\text{AgSeCN} \rightleftharpoons 2\text{AgI} + (\text{SeCN})_2$ $\text{Pb}(\text{SeCN})_4 \longrightarrow \text{Pb}(\text{SeCN})_2 + (\text{SeCN})_2$ <p>El selenocianato puede ser preparado por el electrólisis de selenocianato de potasio en metanol.</p>	$(\text{SeCN})_2 + \text{AgI} \rightleftharpoons \text{AgSeCN} + \text{I}_2$ $2(\text{SeCN})_2 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{HSeCN} + \text{HCN}$	<p>$(\text{SeCN})_2$ se obtiene como un polvo amarillento, muy estable cuando esta seco.</p> <p>$(\text{SeCN})_2$ es soluble en tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno y ácido acético.</p>

TABLA III. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS $(\text{EX})_2$.

Es amplia la cantidad de complejos homolépticos* de PX^- que han sido objeto de estudio en el pasado (11), sin embargo esta variedad es incomparablemente menor a la cantidad de complejos heterolépticos formados con los más diversos ligantes (5) (6) (7) (8) (9). Entre estos últimos, cabe destacar la gran cantidad de investigación que se ha llevado a cabo en torno a los PX^- organometálicos (12).

El resultado de estudiar la naturaleza de complejos homolépticos de un número grande de metales "sd", dió lugar a la siguiente serie creciente en cuanto a la capacidad donadora de los aniones X^- , PX^- (13).



La naturaleza ambidentada de los PX^- , da lugar a isómeros estructurales y a complejos polinucleares por la formación de puentes entre dos o más átomos metálicos.

La Tabla IV muestra la isomeria estructural y el tipo de enlace puente entre átomos metálicos que pueden presentar los aniones PX^- (11).

Las Tablas V - X muestran la distribución de los complejos homolépticos de PX^- en la tabla periódica (11) (14) (15). No se incluyen los derivados metálicos del bloque s que todos ellos se encuentran sintetizados (16).

Entre las observaciones más importantes de las Tablas V - X se encuentran:

- 1° Las coordinaciones preferentes de los PX^- homolépticos son las de 6 y 4 ligantes, con excepciones importantes

* Se utiliza el término homoléptico para designar a aquellos complejos cuya fórmula es $M(PX)_n$, en contraste los complejos heterolépticos tienen una fórmula $M(PX)_n \bar{L}_m$ dando \bar{L} puede ser cualquier otro ligante o un $PX^1 \neq PX^-$.

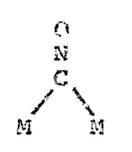
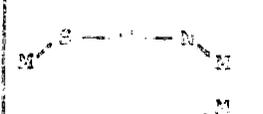
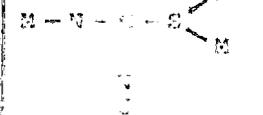
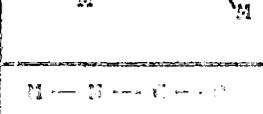
LIGANTE	MODO DE ENLACE	EJEMPLOS
CIANURO	$M - C - N$ $M - N - C$ $M - C - N - M$	Todos los ciano-complejos estables. Ejem: $Fe(CN)_6^{4-}$ Presente en intermediarios. Ejem: $Co(trien)(NC)_2ClO_4$ $AgCN \cdot 2AgNO_3$, $[R_2AuCN]_4$
FULMIRATO	$M - C - N - O$ 	$[Pt(CNO)]_4^{2-}$, $[Au(CNO)]_3^-$ $AgCNO$
ISOCIANATO	$M - N - C - S$ $M - S - C - N$    	$[(C_2H_5)_4N]_4 [N(CS)_3]$ $Ni(NNNAS)(NCS)_2^+$ $Co(trien)(SCN)_2$, $[Co(trien)(SCN)] NCS$ $AgSCN$, $(n-C_4H_9)_3PSCN$, $PhSCN$, $(NCS)_2^+$, $(C_2H_5)_2NCS$. $[(CH_3)_3PSCN]_4$ Postulado en: $[Ru_2(NCS)]_3$ (M = Al, Ga, In) $K_2 [Ni(SCN)_4]$
ISOCIANATO	$M - N - C - O$ $M - C - C - N$ 	$Cr - C_2H_5 - O(NC)_2$, $Co - C_2H_5 - O(NC)_2$ $(Ph)_3PSCN$ $[Pt(CNO)]_4^{2-}$, $[Au(CNO)]_3^-$, $[Ni(CNO)]_4^{2-}$ $AgSCN$, $PhSCN$, Ph_2SCN
ISOCIANATO	 	$Cr(Ph)_4(N=N)Ph$, $Co(Ph)_4(N=N)Ph$ $[AsPh_4]_2 [Fe(N_3)_5]$ $[Pt(N_3)]_4$, $[Pt(N_3)]_2$, $[Pt(N_3)]_3$ $[Pt(N_3)]_4$, $[Pt(N_3)]_5$, $[Pt(N_3)]_6$ $[Pt(N_3)]_7$, $[Pt(N_3)]_8$, $[Pt(N_3)]_9$, $[Pt(N_3)]_{10}$ $[Pt(N_3)]_{11}$, $[Pt(N_3)]_{12}$, $[Pt(N_3)]_{13}$, $[Pt(N_3)]_{14}$, $[Pt(N_3)]_{15}$, $[Pt(N_3)]_{16}$, $[Pt(N_3)]_{17}$, $[Pt(N_3)]_{18}$, $[Pt(N_3)]_{19}$, $[Pt(N_3)]_{20}$

FIGURA IV. FORMAS DE ENLACE DE LOS CIANOS Y ISOCIANOS.

Sc	Ti $Ti(CN)_8^{5-}$	V $V(CN)_6^{2-}$	Cr $Cr(CN)_6^{3-}$	Mn $Mn(CN)_6^{5-}$ $Mn(CN)_6^{4-}$ $Mn(CN)_6^{3-}$ $Mn(CN)_6^{2-}$ $Mn(CN)_6^{1-}$ $Mn(CN)_6^0$	Fe $Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{5-}$ $Fe(CN)_6^0$	Co $Co(CN)_6^{3-}$ $Co(CN)_6^{2-}$ $Co(CN)_6^{1-}$ $Co(CN)_6^0$ $Co(CN)_6^{1-}$ $Co(CN)_6^0$	Ni $Ni(CN)_4^{2-}$ $Ni(CN)_4^{3-}$ $Ni(CN)_4^{4-}$ $Ni(CN)_4^{5-}$ $Ni(CN)_4^{6-}$ $Ni(CN)_4^{7-}$ $Ni(CN)_4^{8-}$	Cu $Cu(CN)_2^{2-}$ $Cu(CN)_3^{2-}$ $Cu(CN)_3^{3-}$ $Cu(CN)_4^{2-}$ $Cu(CN)_4^{3-}$ $Cu(CN)_4^{4-}$	Zn $Zn(CN)_2$
Y	Zr $Zr(CN)_8^{4-}$ $Zr(CN)_8^{5-}$ $Zr(CN)_8^{6-}$ $Zr(CN)_8^{7-}$ $Zr(CN)_8^{8-}$	Nb $Nb(CN)_7^{3-}$	Mo $Mo(CN)_4^{4-}$ $Mo(CN)_5^{3-}$ $Mo(CN)_6^{2-}$ $Mo(CN)_7^{1-}$ $Mo(CN)_8^0$	Tc $Tc(CN)_7^{3-}$	Ru $Ru(CN)_6^{3-}$ $Ru(CN)_6^0$	Rh $Rh(CN)_6^{3-}$ $Rh(CN)_6^0$ $Rh(CN)_6^{1-}$ $Rh(CN)_6^{2-}$ $Rh(CN)_6^{3-}$ $Rh(CN)_6^{4-}$	Pd $Pd(CN)_4^{2-}$ $Pd(CN)_4^{3-}$ $Pd(CN)_4^{4-}$ $Pd(CN)_4^{5-}$ $Pd(CN)_4^{6-}$	Ag $Ag(CN)_2^{2-}$ $Ag(CN)_2^{3-}$ $Ag(CN)_2^{4-}$ $Ag(CN)_3^{2-}$ $Ag(CN)_3^{3-}$ $Ag(CN)_3^{4-}$	Cd $Cd(CN)_2$
La	Hf $Hf(CN)_8^{4-}$ $Hf(CN)_8^{5-}$ $Hf(CN)_8^{6-}$ $Hf(CN)_8^{7-}$ $Hf(CN)_8^{8-}$ $Hf(CN)_8^{9-}$ $Hf(CN)_8^{10-}$	Ta $Ta(CN)_8^{3-}$ $Ta(CN)_8^{4-}$ $Ta(CN)_8^{5-}$ $Ta(CN)_8^{6-}$ $Ta(CN)_8^{7-}$ $Ta(CN)_8^{8-}$ $Ta(CN)_8^{9-}$ $Ta(CN)_8^{10-}$	W $W(CN)_6^{3-}$ $W(CN)_6^{4-}$ $W(CN)_6^{5-}$ $W(CN)_6^{6-}$ $W(CN)_6^{7-}$ $W(CN)_6^{8-}$ $W(CN)_6^{9-}$ $W(CN)_6^{10-}$	Re $Re(CN)_6^{2-}$ $Re(CN)_6^{3-}$ $Re(CN)_6^{4-}$ $Re(CN)_6^{5-}$ $Re(CN)_6^{6-}$ $Re(CN)_6^{7-}$ $Re(CN)_6^{8-}$ $Re(CN)_6^{9-}$ $Re(CN)_6^{10-}$	Os $Os(CN)_6^{3-}$ $Os(CN)_6^0$	Ir $Ir(CN)_6^{3-}$ $Ir(CN)_6^0$ $Ir(CN)_6^{1-}$ $Ir(CN)_6^{2-}$ $Ir(CN)_6^{3-}$ $Ir(CN)_6^{4-}$ $Ir(CN)_6^{5-}$ $Ir(CN)_6^{6-}$ $Ir(CN)_6^{7-}$ $Ir(CN)_6^{8-}$ $Ir(CN)_6^{9-}$ $Ir(CN)_6^{10-}$	Pt $Pt(CN)_4^{2-}$ $Pt(CN)_4^{3-}$ $Pt(CN)_4^{4-}$ $Pt(CN)_4^{5-}$ $Pt(CN)_4^{6-}$ $Pt(CN)_4^{7-}$ $Pt(CN)_4^{8-}$ $Pt(CN)_4^{9-}$ $Pt(CN)_4^{10-}$	Au $Au(CN)_2^{2-}$ $Au(CN)_2^{3-}$ $Au(CN)_2^{4-}$ $Au(CN)_3^{2-}$ $Au(CN)_3^{3-}$ $Au(CN)_3^{4-}$ $Au(CN)_3^{5-}$ $Au(CN)_3^{6-}$ $Au(CN)_3^{7-}$ $Au(CN)_3^{8-}$ $Au(CN)_3^{9-}$ $Au(CN)_3^{10-}$	Hg $Hg(CN)_2$

Tabla V. Distribución en las series Lanthano de los complejos metálicos.

Ge Ce(CN) ₃	Th
Pr Pr(CN) ₃	Pa
Nd	U
Pm	Np
Sm Sm(CN) ₃ Sm(CN) ₆	Pu
Eu Eu(CN) ₃ Eu(CN) ₆	Am
Gd	Cm
Tb	Bk
Dy	Cf
Ho	Es
Er	Fm
Tm	Mn
Yb Yb(CN) ₃ Yb(CN) ₆	No
Lu	Lr

Al Al(CN) ₃		
Ca	Ge Ge(CN) ₃	
In In(CN) ₃	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

Sc Sc(NCS) ₃ ³⁻ ₆	Ti Ti(NCS) ₃ ³⁻ ₆ Ti(NCS) ₃ ³⁻ ₆	V V(NCS) ₃ ³⁻ ₆	Cr Cr(NCS) ₃ ³⁻ ₆	Mn Mn(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Mn(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Fe Fe(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Fe(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Fe(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Co Co(NCS) ₂ ²⁻ ₄	Ni Ni(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Ni(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Cu Cu(NCS) ₂ ²⁻ ₄	Zn Zn(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Zn(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Zn(NCS) ₂ ²⁻ ₆
Y Y(NCS) ₃ ³⁻ ₆	Zr Zr(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Zr(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Nb Nb(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Nb(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Nb(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Mo Mo(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Mo(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Tc Tc(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Tc(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Ru Ru(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Rh Rh(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Pd Pd(NCS) ₂ ²⁻ ₄	Ag AgSCN(NCS)	Cd Cd(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Cd(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Cd(NCS) ₂ ²⁻ ₆
Hf Hf(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Hf(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Ta Ta(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Ta(NCS) ₂ ²⁻ ₆	W W(NCS) ₂ ²⁻ ₆ W(NCS) ₂ ²⁻ ₆ W(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Re Re(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Re(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Re(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Re(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Os Os(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Ir Ir(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Pt Pt(NCS) ₂ ²⁻ ₆ Pt(NCS) ₂ ²⁻ ₆	Au Au(NCS) ₂ ²⁻ ₄	Hg Hg(NCS) ₂ ²⁻ ₄ Hg(NCS) ₂ ²⁻ ₆	

TABLE VI. METAL-SCN ION AND SUBVALENCE ION AND COMPLEX ION(S)

Ce	Th Th(NCS) ₈ ⁴⁻
Pr Pr(NCS) ₆ ³⁻	Pa Pa(NCS) ₈ ⁴⁻
Nd Nd(NCS) ₆ ³⁻	U U(NCS) ₈ ⁴⁻
Pm	Np Np(NCS) ₈ ⁴⁻
Sm Sm(NCS) ₆ ³⁻	Pu Pu(NCS) ₈ ⁴⁻
Eu Eu(NCS) ₆ ³⁻	Am
Gd Gd(NCS) ₆ ³⁻	Cm
Tb Tb(NCS) ₆ ³⁻	Bk
Dy Dy(NCS) ₆ ³⁻	Cf
Ho Ho(NCS) ₆ ³⁻	Es
Er Er(NCS) ₆ ³⁻	Fm
Tm Tm(NCS) ₆ ³⁻	Md
Yb Yb(NCS) ₆ ³⁻	No
Lu	Lr

Al Al(NCS) ₆ ³⁻		
Ga Ga(NCS) ₄ ²⁻	Ge Ge(NCS) ₄	
In In(NCS) ₆ ³⁻ In(NCS) ₅	Sn Sn(NCS) ₅ ²⁻ Sn(SCN) ₂ ²⁻ Sn(NCS) ₄	Sb
Tl Tl(NCS) ₂	Pb Pb(NCS) ₄ ²⁻ Pb(NCS) ₆ ⁴⁻ Pb(NCS) ₈ ⁶⁻	Bi

Sc $\text{Sc}(\text{NCO})_3^2-$	Ti	V	Cr $\text{Cr}(\text{NCO})_3$	Mn $\text{Mn}(\text{NCO})_2^2-$	Fe $\text{Fe}(\text{NCO})_2^2-$ $\text{Fe}(\text{NCO})_3$	Co $\text{Co}(\text{NCO})_2^2-$	Ni $\text{Ni}(\text{NCO})_2^2-$	Cu $\text{Cu}(\text{NCO})_2^2-$ $\text{Cu}(\text{NCO})_3$	Zn $\text{Zn}(\text{NCO})_2^2-$
Y $\text{Y}(\text{NCO})_3^2-$	Zr $\text{Zr}(\text{NCO})_4^2-$	Nb	Mo $\text{Mo}(\text{NCO})_3^2-$	Tc	Ru	Rh	Pd $\text{Pd}(\text{NCO})_2^2-$	Ag $\text{Ag}(\text{NCO})_2$	Cd $\text{Cd}(\text{NCO})_2^2-$ $\text{Cd}(\text{NCO})_3$
La	Hf $\text{Hf}(\text{NCO})_4^2-$	Ta	W	Re $\text{Re}(\text{NCO})_3^2-$ $\text{Re}(\text{NCO})_4$	Os	Ir	Pt $\text{Pt}(\text{NCO})_2^2-$	Au $\text{Au}(\text{NCO})_2$	Hg $\text{Hg}(\text{NCO})_2^2-$

TABLE 10. METAL IONS IN THE FORM OF METAL IONS IN THE FORM OF METAL IONS

Ce	Th
Pr	Pa
Nd	U
Pm	Np
Sm	Pu
Eu $\text{Eu}(\text{NCO})_3^{3-}$	Am
Gd $\text{Gd}(\text{NCO})_3^{3-}$	Cm
Tb	Bk
Dy $\text{Dy}(\text{NCO})_3^{3-}$	Cf
Ho $\text{Ho}(\text{NCO})_3^{3-}$	Es
Er $\text{Er}(\text{NCO})_3^{3-}$	Fm
Tm	Md
Yb $\text{Yb}(\text{NCO})_3^{3-}$	No
Lu	Lr

Al		
Ga	Ge $\text{Ge}(\text{NCO})_2$	
In	Sn $\text{Sn}(\text{NCO})_2^{2-}$	Sb
Tl	Pb	Bi

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe $Fe(CN)_6^{4-}$	Co $Co(CN)_6^{3-}$ $Co^{II}(CN)_6^{4-}$	Ni $Ni(CN)_4^{2-}$	Cu $Cu(CN)_2^-$ $Cu(CN)_3^{2-}$	Zn $Zn(CN)_4^{2-}$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru $Ru(CN)_6^{4-}$	Rh $Rh(CN)_6^{3-}$	Pd $Pd(CN)_4^{2-}$	Ag $Ag(CN)_2^-$	Cd $Cd(CN)_4^{2-}$
La	Hf	Ta	W	Re	Os $Os(CN)_6^{2-}$	Ir $Ir(CN)_6^{3-}$	Pt $Pt(CN)_4^{2-}$	Au $Au(CN)_2^-$	Hg $Hg(CN)_4^{2-}$

TABLE VIII. STABILITY OF CYANIDE COMPLEXES OF TRANSITION METALS.

Sc	Ti	V $V(N_3)_6^{3-}$	Cr $Cr(N_3)_6^{3-}$	Mn $Mn(N_3)_6^{2-}$	Fe $Fe(N_3)_6^{3-}$ $Fe(N_3)_5^{3-}$	Co $Co(N_3)_4^{2-}$	Ni $Ni(N_3)_6^{4-}$	Cu $Cu(N_3)_6^{4-}$ $Cu(N_3)_4^{2-}$ $Cu(N_3)_3^-$ $Cu(N_3)_5^-$	Zn $Zn(N_3)_4^{2-}$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru $Ru(N_3)_6^{3-}$	Rh $Rh(N_3)_6^{\ominus}$	Pd $Pd(N_3)_4^{2-}$ $Pd_2(N_3)_6^{2-}$	Ag	Cd
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os $Os(N_3)_6^{3-}$	Ir $Ir(N_3)_6^{\ominus}$	Pt $Pt(N_3)_6^{2-}$	Au $Au(N_3)_4^-$ $Au(N_3)_2^-$	Hg $Hg(N_3)_4^{2-}$ $Hg(N_3)_2^{\ominus}$

TABELA III. REPERIÇÕES EM TA Tabela Periódica em Complexos de $(N_3)_n^{n-}$.

Ce	Th
Pr	Pa
Nd	U
Pm	Np
Sm	Pu
Eu	Am
Gd	Cm
Tb	Bk
Dy	Cf
Ho	Es
Er	Fm
Tm	Md
Yb	No
Lu	Lr

Al Al(N ₃) ₅ ²⁻ Al(N ₃) ₄ ⁻ Al(N ₃) ₃		
Ga	Ge	
In	Sn Sn(N ₃) ₆ ²⁻	Sb
Tl TlN ₃	Pb Pb(N ₃) ₆ ²⁻ Pb(N ₃) ₂	Bi

Sc	Ti $\text{Ti}(\text{NCSel})_6^{2-}$	V $\text{V}(\text{NCSel})_6^{3-}$	Cr $\text{Cr}(\text{NCSel})_6^{3-}$	Mn $\text{Mn}(\text{NCSel})_6^{2-}$ $\text{Mn}(\text{NCSel})_6^{4-}$	Fe $\text{Fe}(\text{NCSel})_6^{2-}$ $\text{Fe}(\text{NCSel})_6^{4-}$ $\text{Fe}(\text{NCSel})_6^{3-}$	Co $\text{Co}(\text{NCSel})_6^{2-}$ $\text{Co}(\text{NCSel})_6^{4-}$	Ni $\text{Ni}(\text{NCSel})_6^{2-}$ $\text{Ni}(\text{NCSel})_6^{4-}$	Cu $\text{Cu}(\text{SeCN})_3^{2-}$ $\text{Cu}(\text{SeCN})_4^{3-}$	Zn $\text{Zn}(\text{NCSel})_4^{2-}$
Y $\text{Y}(\text{NCSel})_6^{3-}$	Zr $\text{Zr}(\text{NCSel})_6^{2-}$	Nb	Mo $\text{Mo}(\text{NCSel})_6^{3-}$	Tc	Ru	Rh $\text{Rh}(\text{SeCN})_6^{3-}$	Pd $\text{Pd}(\text{SeCN})_4^{2-}$	Ag $\text{Ag}(\text{SeCN})_2^{1-}$ $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$ $\text{Ag}(\text{SeCN})_4^{3-}$	Cd $\text{Cd}(\text{SeCN})_6^{2-}$ $\text{Cd}(\text{SeCN})_4^{2-}$ $\text{Cd}(\text{SeCN})_6^{4-}$
La	Hf $\text{Hf}(\text{NCSel})_6^{2-}$	Ta $\text{Ta}(\text{NCSel})_5$	W	Re $\text{Re}(\text{NCSel})_6^{2-}$	Os	Ir	Pt $\text{Pt}(\text{SeCN})_5^{2-}$ $\text{Pt}(\text{SeCN})_4^{2-}$	Au $\text{Au}(\text{SeCN})_4^{1-}$	Hg $\text{Hg}(\text{SeCN})_3^{1-}$ $\text{Hg}(\text{SeCN})_4^{2-}$

TABLA X. DISTRIBUCION EN LA TABLA PERIÓDICA DE LOS COMPLEJOS $\text{M}(\text{SeCN})_n^{x-}$.

Ce	Th
Pr Pr(NCSe) ₆ ³⁻	Pa Pa(NCSe) ₈ ⁴⁻
Nd Nd(NCSe) ₁₂ ²⁻	U U(NCSe) ₈ ⁴⁻
Pm	Np
Sm Sm(NCSe) ₅ ³⁻	Pu
Eu	Am
Gd	Cm
Tb	Bk
Dy Dy(NCSe) ₁₂ ²⁻	Cf
Ho Ho(NCSe) ₁₂ ²⁻	Es
Er Er(NCSe) ₁₂ ²⁻	Fm
Tm	Md
Yb	Nr
Lu	Lr

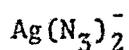
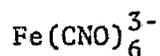
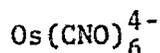
Al		
Ga	Ge	
In In(SeCN) ₆ ³⁻	Sn	Pb
Tl	Pb Pb(NCSe) ₆ ²⁻ Pb(NCSe) ₈ ²⁻	Bi Bi(NCSe) ₆ ³⁻ Bi(NCSe) ₈ ³⁻

en los actinidos (NCS^- , NCSe^-), la familia IV B para el (NCS^-) y VI B para el (CN^-) donde esta presente la octo-coordinación.

2° La mayor variedad de complejos formados se encuentran a la derecha de la familia del Mn, habiendo una excepción importante, la del (SCN^-), que es capaz de formar compuestos con todos los elementos metálicos.

3° Los complejos de (SCN^- , SeCN^-) en su forma de unión siguen la tendencia general indicada por el principio de Pearson (17) sobre ácidos y bases "duros y blandos" (HSAB).

4° Hay ausencia de ciertos complejos, que en términos de periodicidad, a primera vista, se pensaría que existiesen.



Comentarios:

La ausencia de los complejos que se mencionan en el punto 4 de las observaciones, no significa que no se conozcan, al revisarse la bibliografía utilizando las palabras claves "pseudohaluro" o "pseudohalógeno", se puede garantizar que éstos complejos no están reportados. Es probable que en una búsqueda exhaustiva por ligante se encuentren complejos no reportados en las Tablas V - X.

Como lo dice el punto 3 de las anteriores observaciones, el principio HSAB parece ser una buena aproximación para comprender el tipo de unión que establece los aniones SCN^- y SeCN^- .

Así pues, en ambas tablas (VI, X) la mayor concentración de complejos coordinados al metal con nitrógeno, se encuentra en la parte izquierda de las tablas. Los complejos coordinados con S y Se, se ubican en la parte derecha de la tabla, pareciera que ambos grupos estuviesen separados por una diagonal imaginaria que pasa por (Fe, Rh y Pt). Los complejos coordinados con nitrógeno se encuentran confinados en el primero y segundo períodos, los que presentan coordinación por S y Se en el segundo y tercer período

Estos resultados concuerdan con lo esperado, el aumento en la "blandura" de izquierda a derecha en un período y de arriba a abajo en una familia según HSAB.

La Tabla VIII muestra que el fulminato no forma isómeros, la coordinación siempre se realiza a través del carbono.

El cianato, como se observa en la Tabla VII muestra una clara tendencia a la coordinación por el nitrógeno, los únicos casos reportados de unión a través del oxígeno, son los Re(V), Re(IV) y Hg(II).

En términos de la distribución de carga, de la Tabla (III) se desprende, que el carbono para el fulminato y el nitrógeno para el cianato, tienen una mayor carga acumulada que el oxígeno, esto favorece que la coordinación se lleve a cabo por los dos átomos mencionados anteriormente.

Para la molécula de SCN^- , la diferencia de carga entre ambos átomos terminales es mínima, esto produce que la molécula no tenga un sitio preferencial de coordinación, y de esta manera el SCN^- se une al metal siguiendo el principio HSAB.

La coordinación del SCN^- depende en gran medida del tipo de solvente en que se encuentra el complejo (11), así mismo en estudios comparativos de complejos heterolépticos, los cambios electrónicos producidos por los otros ligantes afectan en forma determinante el tipo de unión que se establece entre el SCN^- y el metal (11).

La naturaleza del solvente y del ligante no afectan la forma de coordinación del fulminato y del cianato, esto puede deberse a las diferencias de distribución de carga que ambos aniones presentan con respecto al tiocianato.

El SeCN^- en cuanto a su comportamiento como ligante ambivalente, puede situarse entre el cianato y el tiocianato.

El Selenocianógeno sigue el principio HSAB, pero no se ve afectado en gran medida por la naturaleza electrónica de otros ligantes, se ve más afectado en su forma de coordinación, por factores estéricos que introducen otros ligantes en complejos heterolépticos (11). La distribución de carga nos indica, una mayor cantidad de carga acumulada en el Se lo que hace a este sitio ligeramente preferencial en la coordinación, esto concuerda con los hechos observados.

Hasta 1977 no se había sintetizado ningún complejo estable con la forma isocianuro, sin embargo esta forma se ha identificado como intermediaria en algunas reacciones (11). Un ejemplo es el: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NC}]^{2+}$ con una vida media de 1.78 min. a 15°C que ha sido detectado en la reducción del $\text{Cr}(\text{II})$ de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$, trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$, y trans $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$ en soluciones ácidas de perclorato.

Esta presentación no pretende ser exhaustiva, ni mucho menos, sólo pretende señalar algunos elementos de la química de coordinación de los PX^- con los metales, uno de los criterios usados por Birchenbach (1) para definir a los Pseudohalógenos.

1.2 Solubilidad de los compuestos metálicos de Pseudohalógenos y Halógenos (13) M-PX y MX

La solubilidad de los halogenuros de Litio y Sodio, es mucho mayor que la solubilidad que los halogenuros de Potasio y Cesio. De forma similar la solubilidad de los isotiocianatos en etanol decrece en el siguiente orden:



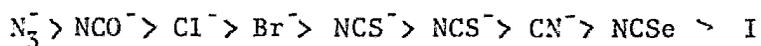
Esta serie decreciente se conserva para los azidas y los cianuros de metales alcalinos.

En una primera aproximación, la solubilidad de las sales, puede estar relacionada con la energía de solvatación de los aniones. En la Tabla XI se presentan las energías de hidratación de algunos X^- y PX^- , de los valores se puede concluir que en agua los iones halogenuros (excepto F^-), cianuro, cianato y tiocianato en forma similar.

ANIONES	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	CN^-	NCO^-	NCS^-
ENERGIAS DE HIDRATACION (Kca/mol)	-116	-84	-76	-67	-85	-93	-74

TABLA XI. ENERGIAS DE HIDRATACION DE ALGUNOS X^- Y PX^-

De acuerdo al valor calculado de Kps de las sales de X⁻ y PX⁻ de plata en solución acuosa, puede proponerse el siguiente orden decreciente de solubilidad según los distintos aniones:



El orden anterior se observa también en solventes no acuosos

1.3 Acidos pseudohalogénicos HPX (13)

Los ácidos pseudohalogénicos son en general ácidos débiles, la anterior conclusión, se puede corroborar con los valores de las constantes de disociación que se reportan en la Tabla XII.

A C I D O					
PROPIEDAD	HN ₃	HCN	HNCO	HNCS	HNCSe
K	1.0 · 10 ⁻⁵	1.3 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻¹	0.14
ENLACE	N = N	-	C = O	C = S	C = Se
$\mu_{\text{din}} / \text{Å}$	13.7		11.03	6.88	3.88

TABLA XII. PROPIELADES DE ALGUNOS HPX.

Según la Tabla XII el ácido más débil es el cianhídrido y el más fuerte es el selenocianfco.

La mayor acidez corresponde a los ácidos ligados por el nitrógeno. Para los ácidos del tipo HNAX donde A=N, C y X=N, O, S, Se, la acidez aumenta a medida, que se debilitan los enlaces A---X. Así pues, se puede concluir, que la polarización en el enlace H-N en los ácidos HNAX, depende de la fuerza de la unión entre los

átomos A---X. A mayor polarización, mayor disociación del ácido, por lo tanto, a menor constante de fuerza entre los enlaces A --- X, corresponde una mayor fuerza del ácido.

El aumento en la fuerza del ácido para la serie HNCO, HNCS y HNCS de izquierda a derecha, esta relacionada con el aumento en la capacidad para disociarse, al pasar de ácidos comunes que contienen oxígeno a heteropoliácidos.

1.4. Compuestos interhalogen-Pseudohalógenos XPX.

De estos compuestos puede afirmarse, que sus propiedades químicas y físicas son muy similares a la de los interhalógenos.

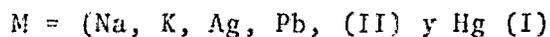
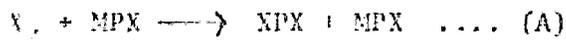
En la Tabla XIII se muestran los puntos de fusión y ebullición de algunos XPX y de los XX; como puede observarse son comparables, y presentan una tendencia creciente del grupo de compuestos del flúor al grupo de compuestos del yodo (3).

COMPUESTOS	p.e. (°C)	p.f. (°C)
ClF	-100.8	-154.0
N ₃ F	-82.0	-152.0
CNF	-72.0	---
BrF	-20.0	-33.0
N ₃ Cl	-15.0	-100.0
BrCl	5.0	-66.0
CNCl	12.6	-6.5
CNBr	51.3	51.3
ICl	97.4	27.2
IBr	116.0	36.0
ICN	---	146.0

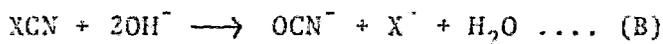
TABLA XIII. PUNTOS DE FUSION Y EBULLICION DE ALGUNOS XPX Y XX.

Los XPX pueden sintetizarse a partir de un MPX y el X como se

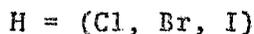
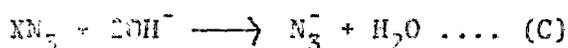
muestra en la ecuación (A)



La hidrólisis de cloruro y bromuro de cianógeno procede de acuerdo a la ecuación (B), el yoduro de cianógeno reacciona formando los iones iodato y cianuro (2).



Los halogenuros de azida se hidrolizan dando el ión azida y el halogenato, este resultado parece predecir una naturaleza positiva para el halógeno en el halogenuro de azida (18).



Los halogenuros de cianógeno, tiocianógeno y cianato polimerizan (2) y los halogenuros de cianógeno son capaces de adicionarse el enlace etilénico (3)

El clorocianógeno es capaz de formar complejos con elementos representativos y con metales de transición (5), (6), (7), (8), (9).

Todos los halogenuros de azida explotan fácilmente en estado sólido, pero debe tenerse cuidado en las reacciones en fase gaseosa. El fluoruro de azida explota en la evaporación de la fase líquida. En presencia de nitrógeno cualquier variación pequeña de presión $\Delta p = 0.05 \text{ mm/Hg}$ puede causar la explosión del cloruro y del bromuro de azida (18).

En las Tablas XIV y XV se muestran las distancias de enlace y los

ángulos entre los enlaces de algunos XPX (16).

FASE GASEOSA	(X-C) Å	(C-N) Å	
FCN	1.262 (1)	1.159 (1)	
ClCN	1.631 (1)	1.159 (1)	
BrCN	1.789 (1)	1.158 (1)	
ICN	1.994 (1)	1.159 (1)	
FASE SOLIDA	(X-C) Å	(C-N) Å	(N...X) Å
ClCN	1.57	1.16	3.01
BrCN	1.79	1.15	2.87
ICN	2.03	1.18	2.73

TABLA XIV. LONGITUD DE ENLACE DE ALGUNAS MOLECULAS XPX.

En la Tabla XIV no se especifican los ángulos de enlace, ya que las moléculas son lineales, las determinaciones en fase gaseosa se llevaron a cabo mediante espectroscopía de microneadas y en fase sólida mediante difracción de rayos X. En las determinaciones en fase gaseosa, la distancia interatómica entre el carbono y el nitrógeno no varía en función de la electronegatividad del halógeno unido al carbono.

En la fase sólida, las moléculas forman cadenas lineales, que se mantienen unidas mediante las interacciones (N...X), a medida que se incrementa el tamaño del halógeno, la distancia (N...X) se vuelve menor y tiende a aproximarse a la distancia (X-C), a medida que esto ocurre, toda la estructura va adquiriendo un carácter iónico más pronunciado (16).

Enlace	Cl-Cl (Å)	Cl-N (Å)	(Cl-N) (Å)	(Cl-N-N)°	(N-N-N)°
ClN ₂	1.705 (1)	1.275 (1)	1.135 (5)	119.4 (1.5)	171.7 (0.7)
ClN ₃	(Cl-N ₁ N ₂) (Å)	(N ₁ -N ₂ N ₃) (Å)	(N ₂ -N ₃) (Å)	(Cl-N ₁ -N ₂)°	(N ₁ -N ₂ -N ₃)°
	1.745 (5)	1.271 (1)	1.173 (10)	108.7 (1.5)	171.9 (0.5)

TABLA XV. LONGITUD DE ENLACE Y ANGULO ENTRE LOS ENLACES DE LAS MOLECULAS CINCO Y CIN₃.

Como puede observarse en la Tabla XV los ángulos (N-C-O)° y (N₁-N₂-N₃)° son iguales en ambas moléculas. Se propone una estructura trans-plana para las dos moléculas que se ilustra a continuación (24):



Cloruro de azida



Cloruro de isocianato

Los parámetros estructurales que se muestran en la Tabla XV son resultados de los trabajos de espectroscopía de microondas (17).

1.3. Polimetalocianuros $APN_n \dots (N)_n$ (23)

Los $(N)_n$ es el grupo que está unido a los APN_n que son derivados desde principios de siglo, desde la celda electroquímica de existencia de cianuro de sodio $(N)_2$, $(N)_3$, $(N)_4$, $(N)_5$, $(N)_6$, $(N)_7$, $(N)_8$, $(N)_9$, $(N)_{10}$, $(N)_{11}$, $(N)_{12}$, $(N)_{13}$, $(N)_{14}$, $(N)_{15}$, $(N)_{16}$, $(N)_{17}$, $(N)_{18}$, $(N)_{19}$, $(N)_{20}$, $(N)_{21}$, $(N)_{22}$, $(N)_{23}$, $(N)_{24}$, $(N)_{25}$, $(N)_{26}$, $(N)_{27}$, $(N)_{28}$, $(N)_{29}$, $(N)_{30}$, $(N)_{31}$, $(N)_{32}$, $(N)_{33}$, $(N)_{34}$, $(N)_{35}$, $(N)_{36}$, $(N)_{37}$, $(N)_{38}$, $(N)_{39}$, $(N)_{40}$, $(N)_{41}$, $(N)_{42}$, $(N)_{43}$, $(N)_{44}$, $(N)_{45}$, $(N)_{46}$, $(N)_{47}$, $(N)_{48}$, $(N)_{49}$, $(N)_{50}$, $(N)_{51}$, $(N)_{52}$, $(N)_{53}$, $(N)_{54}$, $(N)_{55}$, $(N)_{56}$, $(N)_{57}$, $(N)_{58}$, $(N)_{59}$, $(N)_{60}$, $(N)_{61}$, $(N)_{62}$, $(N)_{63}$, $(N)_{64}$, $(N)_{65}$, $(N)_{66}$, $(N)_{67}$, $(N)_{68}$, $(N)_{69}$, $(N)_{70}$, $(N)_{71}$, $(N)_{72}$, $(N)_{73}$, $(N)_{74}$, $(N)_{75}$, $(N)_{76}$, $(N)_{77}$, $(N)_{78}$, $(N)_{79}$, $(N)_{80}$, $(N)_{81}$, $(N)_{82}$, $(N)_{83}$, $(N)_{84}$, $(N)_{85}$, $(N)_{86}$, $(N)_{87}$, $(N)_{88}$, $(N)_{89}$, $(N)_{90}$, $(N)_{91}$, $(N)_{92}$, $(N)_{93}$, $(N)_{94}$, $(N)_{95}$, $(N)_{96}$, $(N)_{97}$, $(N)_{98}$, $(N)_{99}$, $(N)_{100}$.

linos de los PX correspondientes, o en las soluciones electro-métricas con iodo de las mismas soluciones. En estado sólido se ha reportado la síntesis del $\text{NH}_4(\text{SCN})_3$ y existen determinaciones estructurales del ión $(\text{SeCN})_3^-$ en las sales de potasio, rubidio y cesio (16).

La existencia de estos aniones "blandos", es uno de los ejemplos más interesantes de la analogía de los PX, la investigación más profunda en este tipo de aniones debe contribuir de alguna manera, a aumentar la comprensión de las interacciones químicas que englobamos en el término "blandura"

1.6 Compuestos interpseudohalógenos PXPX.

Walden y Audrieth (20) mencionan en su revisión la existencia de los compuestos $\text{CN} \cdot \text{SCSN}_3$, CNSeCN , CNN_3 , CNSeSN .

Existen determinaciones estructurales de las moléculas de CNSeCN , CNN_3 y CNNCO (16).

Este grupo de compuestos son análogos de los interhalógenos y sus propiedades físicas y químicas son muy similares a la de los compuestos $(\text{PX})_2$.

CAPITULO 2.

NUEVOS PSEUDOHALOGENOS

- 2.1 Aniones pentefluorofenóxido (pfp)⁻, penteclorofenóxido (pcp)⁻, tioacetato (tac)⁻, pentafluorobencentiolato (fbt)⁻, bencentiolato (bt)⁻, (2,4,6-triclorofenil) Carbodi-imida (CL₃cd)⁻, (2-clorofenil) carbodi-imida (Clcd)⁻.
- 2.2 Radicales pentefluoroortotelurato (OTeF₅) y pentafluoroselenato (OSeF₅) .
- 2.3 Anión tricianometanoico (C(CN)₃)⁻.
- 2.4 Radical libre bis-(trifluorometil)nitróxido (CF₃)₂NO.
- 2.5 Discusión.

NUEVOS PSEUDOHALOGENOS

En la literatura (21) (22) (24) (13) que se tuvo acceso en esta investigación, la inclusión de radicales inorgánicos a el conjunto de los PX, parece haberse llevado a cabo de una forma muy heterodoxa.

Para incluir un radical en los PX, no siempre los investigadores se apegan a las propiedades definidas en el Capítulo 1, y en algunos casos justifican la inclusión de un radical en los PX, mencionando que algunos compuestos del radical y de los PX son similares, algunos de estos casos se discutirán a continuación.

Golub (13) cuya revisión versa sobre las propiedades de los PX definidas en el Capítulo 1, incluye al NO_2^- como miembro de los PX^- . Este anión, pasa inadvertido para la mayoría de los investigadores que trabajan las propiedades de los PX^- como ligantes (5) (6) (7) (8) (9) (11).

Glidewell (16), en su revisión sobre estudios estructurales de los PX^- de elementos representativos, menciona que la cianamida NCN^{2-} es suficientemente similar al cianuro y la tionalimida NSO^- a la azida para agregarlos a la lista original de los PX^- . Golub maneja a la NCN^{2-} como un PX^- sin ninguna duda; y del NSO^- menciona, que aún no se reúne la información, pero deja entrever que debe tratarse de un PX.

2.1 Aniones pentafluorofenóxido (pfp)⁻, pentaclorofenóxido (pcp)⁻, tioacetato (tac)⁻, pentafluorobencentiolato (fbt)⁻, bencentiolato (bt)⁻, (2,4,6-triclorofenil)carbodi-imida (Cl₃cd)⁻, (2-clorofenil)carbodi-imida (Cled)⁻.

Los complejos de Ni, Co, Zn y Cu con X^- , PX^- y los aniones que se muestran en la figura 1, pueden sintetizarse a partir de sus tratos similares. Además, todos estos complejos se hidrolizan en solventes protónicos y son solubles en un amplio margen en solventes no polares (21).

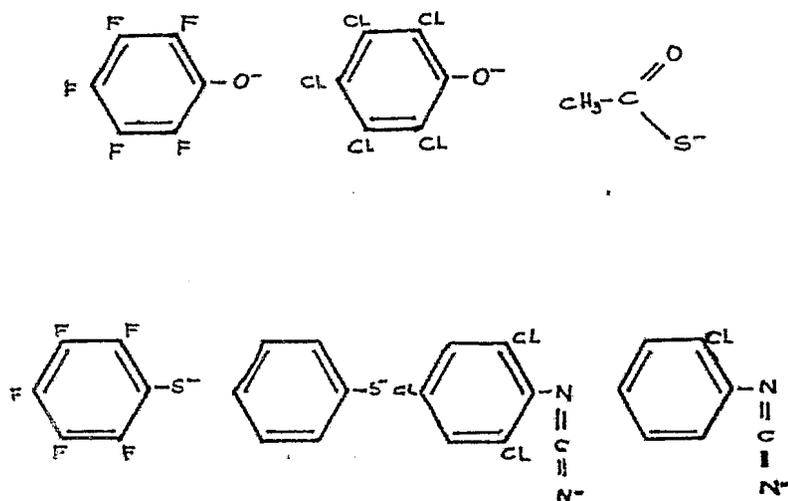


FIG. 1

- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| A. (pfp) ⁻ | B. (pcp) ⁻ |
| C. (tac) ⁻ | D. (fbt) ⁻ |
| E. (bt) ⁻ | F. (cl ₃ cd) ⁻ |
| G. (clcd) ⁻ | |

Las propiedades anteriores y la posición que guardan los aniones en la serie espectroquímica (construida con valores decrecientes de 10Jq) y Nefelauxéutica (construida con valores decrecientes de B) para los complejos de cobaltato II. Son las razones argumentadas por Hollebhone (21) para afirmar que los aniones de la figura 1 son miembros de los PX^- .

Serie Espectroquímica $\bar{NCO} > \bar{NCS} > Cl_3cd^- > Clcd^- > pfp^- > tac^- > pcp^- > bt^- > fbt^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Serie pfp⁻ > Cl⁻ > NCO > pcp⁻ > Clcd⁻ > NCSe > Cl₃cd⁻ >
 Nefelauxéutica ⁻NCS > Br⁻ > I⁻ > tac⁻ > fbt⁻ > bt⁻

Las series nefelauxéuticas han sido asociadas con la covalencia del enlace metal-ligando, los valores decrecientes de B tienden a seguir las electronegatividades del átomo donador.

2.2. Radicales pentafluoroototelurato (OTeF₅) y pentafluoroortoselenacianato (OSeF₅).

En 1981 apareció una revisión (22) sobre los radicales OTeF₅ y OSeF₅, la química de estos grupos es tan similar a la del flúor, que necesariamente estos dos radicales deben ser PX.

Los ácidos HOTEF₅ y HOSeF₅ son fuertes oxidantes y la fuerza del HOTEF₅ es comparable a la del ácido sulfúrico. Los dímeros de ambas moléculas se forman perdiendo un átomo de oxígeno F₅TeOTEF₅ y F₅SeOSeF₅, los ácidos HOTEF₅ y HOSeF₅ son capaces de desplazar al cloro de sus sales y la estructura de las sales (Cs, NH₄)⁺ F₅SeO⁻ es cúbica similar a la del NaCl.

En la Tabla XVI se puede ver que hay diversos compuestos covalentes, similares a los de los X y PX en composición y propiedades, y que todos los XPX están sintetizados para el F₅SeO, valores X (PX)_n existen para ambos radicales.

En la Tabla XVII se puede observar que existen una buena cantidad, de compuestos de coordinación con diversos metales de transición.

La química del F₅TeO y del F₅SeO es tan similar a la del flúor que parece ser que solamente compuestos en estados altos de oxida-

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB
	$\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_4$ $\text{Ti}(\text{OTeF}_5)_6^{2-}$ $\text{TiU}_n(\text{OTeF}_5)_{4+n}$	$\text{V}(\text{OTeF}_5)_5$	$\text{Cr}_2(\text{OTeF}_5)_2$ $\text{MnU}_n(\text{OTeF}_5)_{5+n}$ $\text{CrU}_n(\text{OTeF}_5)_{5+n}$ $\text{VU}_n(\text{OTeF}_5)_{5+n}$ $\text{Cr}(\text{OTeF}_5)_6$ $\text{Mn}(\text{OTeF}_5)_6$ $\text{U}_n(\text{OTeF}_5)_{6+n}$			AgOTeF_5	Hg_2OTeF_5 $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_4$

Tabla VIII. Complejos de TeF_6 y TeF_5 con elementos de transición.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI	VIIA	VIIIA
Li, Na, K, Rb, Cs, NH ₄ ⁺ F ₃ PO ⁻ , F ₃ Te ⁻		B(O ⁻ TeF ₅) ₃ B(O ⁻ TeF ₅) ₂ E·B(O ⁻ TeF ₅) ₃ Al(O ⁻ TeF ₅) ₃	Si(O ⁻ TeF ₅) ₂ (air-allyl) Si(O ⁻ TeF ₅) ₃ F ₂ SiTeF ₅ F ₂ Si(O ⁻ TeF ₅) F ₂ SiTeF ₅ F ₂ Si(O ⁻ TeF ₅) Si ₂ (O ⁻ TeF ₅) ₂ Si ₂ (O ⁻ TeF ₅) ₂	OP ₂ TeF ₅ As(O ⁻ TeF ₅) ₃ Sb(O ⁻ TeF ₅) ₃ Te(O ⁻ TeF ₅) ₃ NH ₄ ⁺ (F ⁻ TeF ₅) _n	PF ₅ TeF ₅ F ₆ TeF ₅ (O ⁻ TeF ₅) ₂ F ₂ Te(O ⁻ H) F ₂ Te(O ⁻ F) F ₅ Te(O ⁻ TeF ₅) AsCl ₃ (O ⁻ TeF ₅) ₃ AsF ₅ (O ⁻ TeF ₅) ₃	F ₂ SeSF I ₅ Se(O ⁻ F) F ₅ Se(O ⁻ F) F ₂ SeFI (F ₂ Se) ₃ ⁺ Br(O ⁻ SeF ₅) ₃ F ₂ TeNI F ₄ Te(O ⁻ F) ₂ H _n ⁺ (O ⁻ TeF ₅) ₃ -n I(O ⁻ TeF ₅) ₃ O(O ⁻ TeF ₅) ₃ H _n ⁺ (O ⁻ TeF ₅) ₃ -n	Xe(O ⁻ TeF ₅) ₂ F ₄ O ⁻ TeF ₅ XeO ⁺ TeF ₅ Xe(O ⁻ TeF ₅) ₄ Xe(O ⁻ TeF ₅) ₆ Xe(O ⁻ SeF ₅) ₂ F ₄ O ⁻ SeF ₅

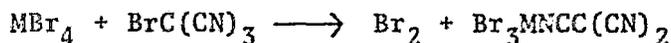
TABLA XVI. COMPUESTOS DE F₃POB Y F₃TeO CON ELEMENTOS REPRESENTATIVOS.

ción como son: ClF_5 , IF_5 o el PtF_6 no existen con los correspondientes radicales.

2.3 Anión triciano-metanoico $\text{C}(\text{CN})_3^-$.

El ácido $\text{HC}(\text{CN})_3$ tiene una constante de disociación de 1.3×10^5 que permite afirmar, que se trata de un ácido fuertemente disociado. El valor de K_{ps} de la sal plata de $\text{C}(\text{CN})_3$ es mayor que el de la sal de plata del SCN^- y menor que el valor de K_{ps} del bromuro y cloruro de plata (13).

Baddley (23) menciona que existen diversos complejos homolépticos y heterolépticos del CCN_3^- . El $\text{BrC}(\text{CN})_3$ reacciona de la misma forma que el cloruro de azida en la reacción MBr_4 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zn}$). (11).



Golub (13) menciona que los grupos $[\text{C}(\text{CN})_{n-x}(\text{NO})_x]^-$ tienen propiedades pseudohalogénicas.

2.4 Radical libre bis-(trifluorometil)nitróxido $[(\text{CF}_3)_2\text{NO}]$

Spaziante (24) utilizando las propiedades que se enumeran a continuación, afirma que el $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^\cdot$ es un PX.

1. El $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^\cdot$ se combina con hidrógeno formando un ácido, el radical se puede regenerar en estado libre, mediante oxidación química o electroquímica.
2. Presenta gran afinidad con los metales, con los cuales se combina para formar sales.
3. Forma compuestos covalentes que son similares en composición y comportamiento físico-químico a los correspondientes de X y PX. (Ver Tabla XVIII).

4. Se adiciona al enlace etilénico y puede extraer hidrógeno de varios compuestos orgánicos e inorgánicos.
5. Existe al menos el complejo $\text{Cs} \left[((\text{CF}_3)_2\text{NO})_2\text{I} \right]$ que puede ser caracterizado como un $\text{X}(\text{PX})_n$.
6. Oxida al ioduro y al bromuro a iodo y bromo respectivamente.

El único punto en el cual el radical difiere de los X y PX es en el hecho, que no forma el dímero estable a temperatura ambiente y tampoco compuestos XPX o PXPX.

2.5. Discusión.

En la Tabla XIX, se han escogido siete de los radicales cuyas propiedades se han discutido anteriormente; escogiendo seis de las propiedades más representativas del Capítulo 1, se observa que la mayoría de los radicales no cumple con estas propiedades. La Tabla XIX, es un ejemplo de la poca ortodoxia de los autores consultados para definir un FX.

Las propiedades del $(\text{CF}_3)_2\text{NO}\cdot$ como PX, hacen muy difícil la separación de los PX como un subconjunto de los radicales inorgánicos. Es decir, la presencia del $(\text{CF}_3)_2\text{NO}\cdot$ como radical libre, rompe con las formas tradicionales de presentación de los PX como dímeros o en forma aniónica, así mismo, abre las puertas a otra serie de radicales como es el $(\text{CF}_3)_2\text{N}\cdot$ (25), cuya química esta muy emparentada con el $(\text{CF}_3)_2\text{NO}\cdot$ y otros como el $\text{CF}_3\text{S}\cdot$ y el $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}\cdot$. (Algunas propiedades pseudohalogenicas del $(\text{CF}_3)_2\text{N}\cdot$, $\text{CF}_3\text{S}\cdot$ y el $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}\cdot$ se ejemplifican en la Tabla XIX.

Las propiedades de los PX utilizadas por primera vez por Walden y Audrieth (20) para explicar la reactividad de ciertos radicales inorgánicos, han servido para sistematizar una gran cantidad de investigación, sin embargo al no haberse hecho una revisión crí-

El concepto original de χ , bajo los nuevos conocimientos que se tienen de reactividad química, han llevado a la desaparición práctica del límite que separaba los PX del resto de los radicales inorgánicos.

Siendo la alta electronegatividad un argumento utilizado cotidianamente por los diversos autores (21) (22) y (24) para explicar la reactividad de los PX, es probable que a medida que se comprendan más claramente el grupo de interacciones que se encierran en el concepto electronegatividad, la aproximación que permite que grupos poliatómicos sean tratados como pseudocátomos, la electronegatividad grupal, tendrá respuestas muy interesantes para comprender la reactividad de los radicales inorgánicos.

COMUESTO	PUNTO DE FUSION	PUNTO DE EBULLICION	PRESION DE VAPOR log p/mm Hg. $p = A/B/T$		CALOR DE VAPORIZACION cal/mol	COEFICIENTE DE REFRACTIVIDAD
			A	B		
SiCl ₄	-70	57.6				
SiBr ₄	5.0	135.0				
Si(OCN) ₄	54.5	247.2	9.82	3 611	16 500	31.7
Si(NCO) ₄	26.0	185.6	9.02	2 816	12 900	26.5
Si(NCS) ₄	145.0	315.0	8.45	3 276	15 900	25.7
Si(CH ₃) ₄ N ₂	-70	135.0	7.60	1 955	8 800	21.8
GeCl ₄	-49.5	83.1				
GeBr ₄	26.1	186.5				
Ge(OH) ₄	-8.0	201.0	8.66	2 757	12 600	26.1
Ge(NH ₂) ₄	-21.8	170.0	7.50	1 970	8 780	21.8
GeCl ₂	2.0	145.0				
GeBr ₂	30.0	195.0				
Ge(OH) ₂	7.0	173.1	9.17	2 931	15 110	27.0
Ge(NH ₂) ₂	13.0	200.0	8.35	3 340	14 020	27.0
Ge(NH ₂) ₂ Cl ₂	5.0	117.0	7.85	2 015	9 200	22.7
SnCl ₄	-112.0	150.0				
SnBr ₄	32.0	211.0				
Sn(OH) ₄	6.1	211.0	8.76	3 024	14 800	26.1
Sn(NH ₂) ₄	10.0	200.0	8.50	2 810	14 000	26.0

NOTA: LAS UNIDADES DE LAS COLUMNAS DE REFRACTIVIDAD SON EN UNIDADES DE M. M. Y DEL RADICAL DISTRIBUCIONMETRO. N. B. EN LAS

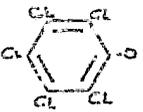
ESPECIE	MPX	XPX y PMPX	HPX	PX ₂	X(PX) _n	ANIONES ESTABLES
C(CN) ₃	PcC(CN) ₃	BrC(CN) ₃	HC(CN) ₃	-	-	C(CN) ₃ ⁻
NO ₂	AgNO ₂	FNO ₂ ClNO ₂	HNO ₂	N ₂ O ₄	-	NO ₂ ⁻
OteF ₅	Hg(OteF ₅) ₂	F ₅ teOCl	HOteF ₅	F ₅ teOteF ₅	I(OteF ₅) ₅	OteF ₅
OSeF ₅	Hg(OSeF ₅) ₂	F ₅ SeOF F ₅ SeOBr	HOSeF ₅	F ₅ SeCSeF ₅	IF _n (OteF ₅) _{5-n}	OSeF ₅
(CF ₃) ₂ NO	Hg[(CF ₃) ₂ NO] ₂	-	H(CF ₃) ₂ NO	-	Cs (CF ₃) ₂ NO ₂ ^I	-
 (pfp)	Co(pfp) ₁ ²⁻	-	Hpfp	-	-	pcp ⁻
 (pcpl)	Co(pcpl) ₄ ²⁻	-	Hpcpl	-	-	pcp ⁻
(CF ₃) ₂ N	Pf(CF ₃) ₂ N	(CF ₃) ₂ NP (CF ₃) ₂ NO	HP(CF ₃) ₂ N	(CF ₃) ₂ N(CF ₃) ₂	-	-
CF ₃ S	AgSCF ₃	CF ₃ SF CF ₃ SSCN	HSCF ₃	CF ₃ SSCF ₃	-	-
N ₆ F ₅ S	AgSC ₆ F ₅ S	C ₆ F ₅ SF	C ₆ F ₅ SH	C ₆ F ₅ SSCF ₃	-	-

TABLA XIX. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES PSEUDOHALOGENICAS DE "NUEVOS PX".

CAPITULO 3.

ELECTRONEGATIVIDAD GRUPAL

- 3.1 Electronegatividad (E)
- 3.2 Electronegatividad grupal (Eg)
- 3.3 Método de Sanderson
- 3.4 Método de Huheey
- 3.5 Método de Bohm
- 3.6 Comentarios

3.1 Electronegatividad (E).

La E fue definida por Pauling (26) como: "La capacidad que tiene un átomo en una molécula, de atraer los electrones hacia sí mismo". Este concepto ha sido muy útil en el tratamiento de la polaridad molecular.

Hay varios sistemas de cálculo de E (27), con objeto de clasificarlos, se pueden dividir en dos, de acuerdo al origen de los datos usados en el cálculo:

Teóricos. Basados únicamente en el cálculo de las energías fundamentales de los átomos.

En este grupo, sólo se encuentran el sistema de Mulliken-Jaffe, y todas las modificaciones del mismo.

El Sistema de Mulliken-Jaffe, calcula E, a partir de las energías de ionización y afinidad electrónica del átomo en estado de valencia.

Empíricos. Estos sistemas relacionan E, con datos experimentales como son: Entalpías de formación, radio covalente, desplazamiento químico, frecuencia de infrarrojo y UV, constantes de acoplamiento cuádruplo, etc.

3.2 Electronegatividad grupal (Eg).

La Eg puede considerarse como una estimación, de la inducción

electrónica de un grupo substituyente.

No es posible representar la E del CF_3 y del CH_3 con el valor de E del carbono (2.5). La E de éstos grupos, va a ser la del carbono modificada por la presencia de 3 átomos de hidrógeno ó 3 átomos de flúor.

La extensión del concepto E, definido originalmente para átomos para incluir a grupos poliatómicos que se comportan como entidades, se debió a Hinze, Jaffe (28) y Huheey (29)(30)(31) y actualmente sigue teniendo una gran importancia (32)

Las originales estimaciones de E_g partieron de considerar la E de un grupo poliatómico, como la media aritmética (33) o la media geométrica (34) de los átomos constituyentes.

Posteriormente, la determinación de E_g se ha hecho a partir de los sistemas teóricos y empíricos mencionados anteriormente, donde la E_g se calcula en moléculas A-BX_n como la E del átomo B perturbado por los X_n .

A continuación se presentan tres métodos de cálculo de E_g .

3.3 Método de Sanderson (33).

El método propuesto por Sanderson es una consecuencia del principio de igualación de electronegatividad propuesto por el mismo Sanderson: "Cuando se combinan dos o más átomos que difieren inicialmente en E, se produce un reajuste hasta que cada uno alcanza en el compuesto el mismo valor intermedio de E".

La E_g puede calcularse como la media geométrica de la E de los

átomos constituyentes:

$$E_g = \sqrt[n]{E_{(1)} E_{(2)} E_{(3)} \cdots E_{(n)}}$$

3.4 Método de Huheey (28).

Se ha observado que la curva que describe la suma de energías de ionización y afinidad electrónica de un elemento es aproximadamente cuadrática:

$$H = \alpha q + \beta q^2 \quad \text{Donde: } H = \text{Energía total del átomo}$$

$q = \text{Carga iónica}$

Se ha sugerido que la pendiente de esta curva $\frac{dH}{dq}$ es una medida de la electronegatividad:

$$E = \frac{dH}{dq} = \alpha + 2\beta q$$

La ecuación anterior puede expresarse en términos de la carga parcial y las constantes pueden cambiarse por ($a = \alpha$, $b = 2\beta$)

$$E = \frac{dH}{d\delta} = a + b\delta \quad \text{Donde: } a = \text{Electronegatividad intrínseca del átomo.}$$

$b = \text{Coef. que modifica la electronegatividad en función de la carga parcial.}$

$\delta = \text{Carga parcial}$

Utilizando el principio de igualdad de electronegatividad, se calcula fácilmente la transferencia de carga de un átomo al otro al formar una molécula diatómica. Así para la molécula HCl las cargas parciales en los átomos pueden ser evaluadas.

$$\begin{aligned}
 E_H &= 7.17 + 12.85 \delta_H & * \\
 E_{Cl} &= 9.38 + 11.80 \delta_{Cl} & * \\
 \delta_H + \delta_{Cl} &= 0 \\
 7.17 + 12.85 \delta_H &= 9.38 + 11.30 \delta_H \\
 \delta_{Cl} &= -\delta_H \\
 7.17 + 12.85 \delta_H &= 9.38 - 11.30 \delta_H \\
 \delta_H &= \frac{2.21}{24.15} = 70.092
 \end{aligned}$$

Así pues para un grupo poliatómico, se puede calcular la carga inducida por los substituyentes en el átomo central, y la E_g será la del átomo central modificada por este proceso de transferencia de carga.

El método de cálculo de E_g se puede ilustrar con el siguiente ejemplo para el grupo metilo:

1. Se calcula la distribución de carga y la electronegatividad para el grupo metilo:

$$\begin{aligned}
 7.97 + 13.27 \delta_C &= 7.17 + 12.85 \delta_H \\
 \delta_C + 3 \delta_H &= 0 \\
 7.97 - 3(13.27) \delta_H &= 7.17 + 12.85 \delta_H \\
 \delta_H &= \frac{0.80}{53.00} = 0.015 \\
 E_{CH_3} &= 7.97 + a_{CH_3}
 \end{aligned}$$

* Los valores de a y b para los átomos de los substituyentes por Jaffe utilizando estados de oxidación apropiados para los átomos.

2. Se calcula, la distribución de carga del catión metilo y del anión metilo. Para el catión metilo, se presentan las mismas ecuaciones excepto:

$$\delta_C + 3\delta_H = 1$$

La carga parcial sobre el hidrógeno $\delta_H = +0.27$

$$E_{CH_3^+} = 10.63$$

El valor de carga parcial y E para el anión metilo son:

$$\delta_H = -0.24$$

$$E_{CH_3^-} = 4.05$$

Los tres valores anteriores de E, caen en una línea recta cuya pendiente es el coeficiente b:

$$E_{CH_3} = 7.37 + 3.24\delta_{CH_3}$$

Para casos más generales, se pueden utilizar las siguientes ecuaciones:

(1) Grupos W-X:

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x$$

$$\delta_w + \delta_w = 0$$

$$\delta_w + \delta_x = 1$$

$$\delta_w + \delta_x = -1$$

Se obtiene:

$$E_{wx} = \frac{a_w b_x + a_x b_w + b_w b_x \delta_{wx}}{b_x + b_w}$$

(2) Grupo $W \begin{cases} X \\ Y \end{cases}$

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x = a_y + b_y \delta_y$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = 0$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = 1$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = -1$$

$$E_{wxy} = \frac{a_w b_x b_y + a_x b_w b_y + a_y b_w b_x + b_w b_x b_y \delta_{wxy}}{b_w b_y + b_w b_x + b_w b_y}$$

(3) Grupo $W \begin{cases} X \\ Y \\ Z \end{cases}$

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x = a_y + b_y \delta_y = a_z + b_z \delta_z$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = 0$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = 1$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = -1$$

$$E_{wxyz} = \frac{a_w b_x b_y b_z + a_x b_w b_y b_z + a_y b_w b_x b_z + a_z b_w b_y b_x + b_w b_x b_y b_z \delta_{wxyz}}{b_x b_y b_w + b_x b_z b_w + b_x b_y b_z + b_y b_z b_w}$$

En la Tabla XXI se presentan los valores de a y b para grupos poli atómicos.

3.5 Método de Bohm (32).

En este método se calcula la energía de ionización y afinidad electrónica de los orbitales moleculares, mediante el "operador de transición". Estas cantidades, permiten calcular E_g a partir de la ecuación de Mulliken:

$$E_M = \frac{1}{2} (I_j + A_j)$$

Mediante este sistema, se calculó la E_g de 28 radicales libres, que contienen el berilio, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno como átomos centrales. Los valores de E_g se muestran en la Tabla XXI.

Una de las conclusiones importantes de este trabajo es que: "La fuerte localización electrónica en el átomo central de un grupo, provoca el aumento en la E_g , la deslocalización electrónica provoca una disminución de la E_g ".

3.6 Comentarios.

Todos los valores que se muestran en la Tabla XXI están expresados, en la escala de Pauling.

El método de Huheey y de Bohm pueden ser clasificados como sistemas teóricos. El Sistema de Sanderson como un sistema empírico. (Esto se justifica ya que el cálculo de las "relaciones de estabilidad", medida de la E atómica propuesta por Sanderson, incluye el uso de radios covalentes no polares) (33).

El sistema de Huheey tiene la gran ventaja de expresar E_g en función de la carga parcial.

La existencia, de una gran cantidad de métodos tanto teóricos como empíricos, para calcular electronegatividad, indica que no hay todavía uno completamente satisfactorio, pero también indica el gran interés de los investigadores por cuantificar E .

CAPITULO 4.

MODELO DE ELECTRONEGATIVIDAD EFECTIVA

4.1 Introducción.

4.2 Cálculo de electronegatividad efectiva.

4.3 Resultados.

MODELO DE ELECTRONEGATIVIDAD
EFECTIVA

4.1 Introducción.

El modelo de E_F1 pretende mejorar, el cálculo de E_g mediante la medida geométrica, propuesta por Sanderson a partir del principio de igualación de E.

Las correcciones que se proponen en este modelo, intentan incorporar la observación, de que en un grupo poliatómico, la E del átomo central del grupo es la más importante, y la conclusión del trabajo de Bohm, de que a una mayor localización de la carga electrónica en el átomo central de un grupo, corresponde un incremento en la electronegatividad.

Los valores de E_F1 se comparan con los valores de Bohm, Huheey y Sanderson y se discuten los resultados

4.2 Cálculo de electronegatividad efectiva (E_F1).

El efecto de localización electrónica en el átomo central de un grupo, puede simularse mediante la siguiente ecuación empírica:

$$E_F = \sqrt[8]{\frac{rvdw}{rcov}} E_p \quad \dots (a) \quad \text{Donde:}$$

rvdw= radio Vander Walls
rcov= radio covalente
 E_p = electronegatividad de Pauling

El factor $\sqrt[8]{\frac{rvdw}{rcov}}$ incrementa el valor de E_p . El incremento es mayor para átomos pequeños que para grandes, como se ve en la

Tabla XX, este cambio en la E_p reproduce el resultado de Bohm

Para un grupo poliatómico, se obtiene la E_g mediante la media geométrica de los valores de E_F de los átomos que lo constituye:

$$E_{F6} = \sqrt[n]{E_F(1), E_F(2), E_F(3) \dots E_F(n)} \dots (b)$$

En una molécula $A-BX_n$, la electronegatividad de B, es la más importante, así pues la ecuación (b) puede corregirse:

$$E_{F1} = \sqrt{E_{FG} E_{F(B)}} \dots (c)$$

4.3 Resultados.

En la Tabla XXI se presentan los valores de E_{F1} , E_gB , E_gH y E_gS , las diferencias en el valor absoluto, en las diversas escalas, no deben ser motivo de alarma, ya que en electronegatividad es más importante la tendencia que siguen los valores, que el valor absoluto de los mismos.

En la gráfica 1 se presentan los valores de E_gB vs. E_{F1} y los valores E_gH vs. E_{F1} para los radicales de la Tabla XXI como se observa en la misma figura, E_{F1} reproduce bastante bien, la tendencia marcada por los valores de Huheey y Bohm.

En la gráfica 2 se muestran los valores de E_gB vs. E_gS , la correlación entre los puntos, es menor que en la figura 1.

De la comparación de ambas figuras, se deduce que tomar en cuenta, la localización de la carga en el átomo central, y que la contribución más importante a la E_g proviene de la E del átomo central, mejora notablemente el cálculo de la E_g mediante la media geométrica

La utilidad del concepto E , proviene de la sencillez con que trata reactividad química, si en la cuantificación de E , se puede res-

guardar el elemento de sencilla, la utilidad del concepto se encuentra preservada.

Este último argumento, y la capacidad de E_T1 para reproducir la tendencia de los valores indicada por métodos más complejos (Felm, Hulsey), justifican plenamente los valores de E_T1 .

ATOMO	E_P	$\sqrt[8]{\frac{rvdw}{rcov}}$	$E_F = \sqrt[8]{\frac{rvdw}{rcov}} E_P$
H	2.1	1.16	2.44
C	2.5	1.10	2.75
N	3.0	1.10	3.30
D	3.5	1.10	3.85
F	3.9	1.10	4.29
P	2.1	1.06	2.23
S	2.5	1.07	2.68
Ce	3.0	1.07	3.21
Se	2.4	1.06	2.54
Br	2.8	1.06	2.97
Te	2.1	1.06	2.21
I	2.5	1.05	2.63

TABLA XX. CALCULO DE E_F DE ALGUNOS ATOMOS.

ESPECIE	EgB	EgH	EgS	E _F 1
OH	3.07	3.51	2.80	3.28
OF	4.32	4.14	3.68	3.77
OC1	3.43	3.73	3.36	3.51
OBr	3.14	3.40	3.20	3.31
NH ₂	1.86	2.61	2.34	2.85
NF ₂	3.56	3.64	3.54	3.43
NCl ₂	2.25	3.14	3.15	3.12
NBr ₂	2.00	-	2.95	3.04
CH ₃	1.61	2.27	2.33	2.51
CF ₃	2.91	3.45	3.45	3.10
CCl ₃	1.86	2.84	3.03	2.78
CBr ₃	1.48	2.59	2.82	2.70
CH ₂ F	1.95	2.61	2.64	2.69
CHF ₂	2.30	3.00	3.01	2.89
CH ₂ Cl	1.64	2.47	2.54	2.59
CHCl ₂	1.74	2.66	2.77	2.68
CH ₂ Br	1.44	2.40	2.48	2.57
CHBr ₂	1.43	2.50	2.64	2.63

TABLA XXI. VALORES DE Eg DE 18 RADICALES OBTENIDOS POR LOS METODOS DE BOHM, HUHEEY, SANDERSON Y ELECTRONEGATIVIDAD EFECTIVA.

Valores de E según:

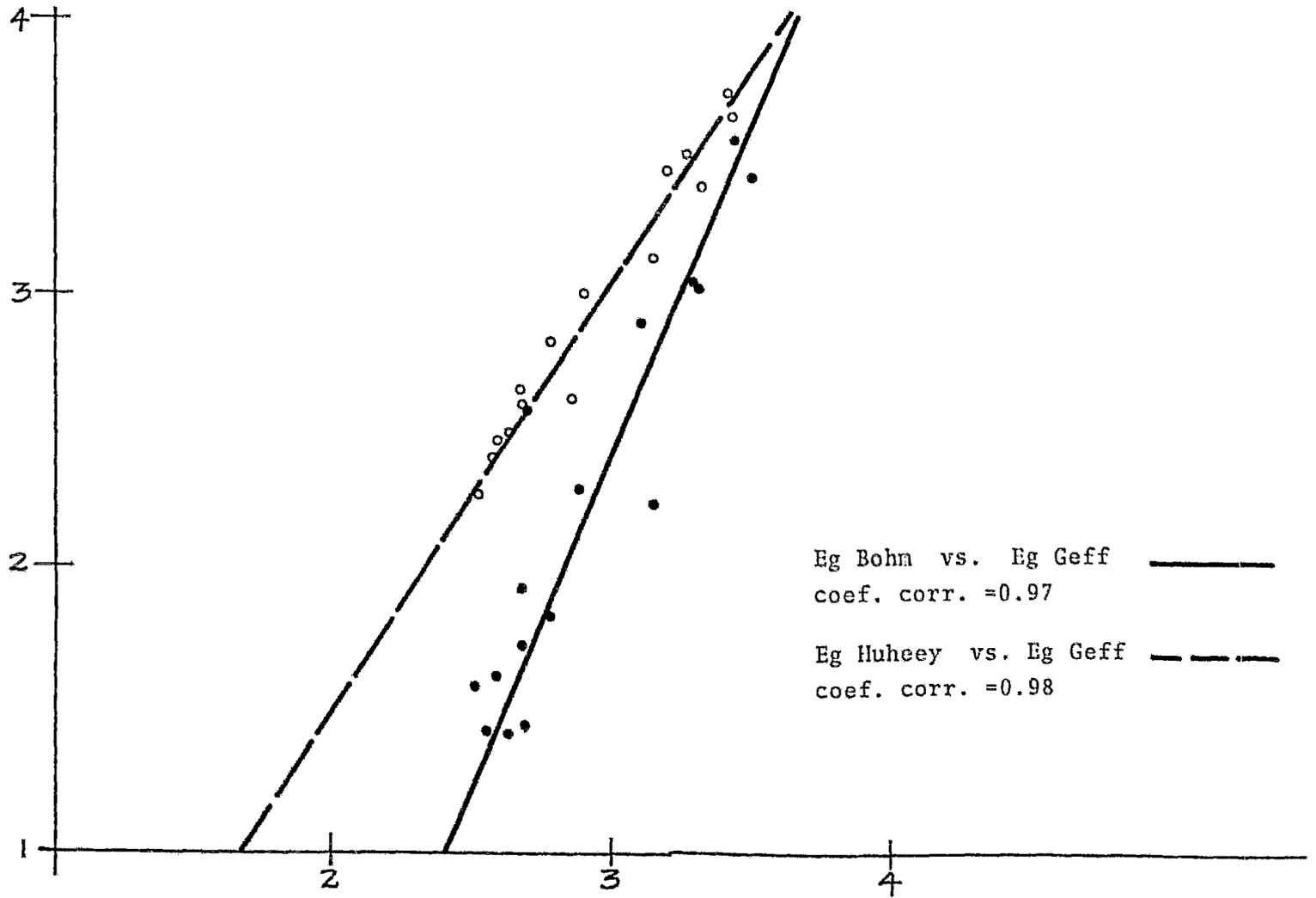
EgB= Bohm

EgH= Huheey

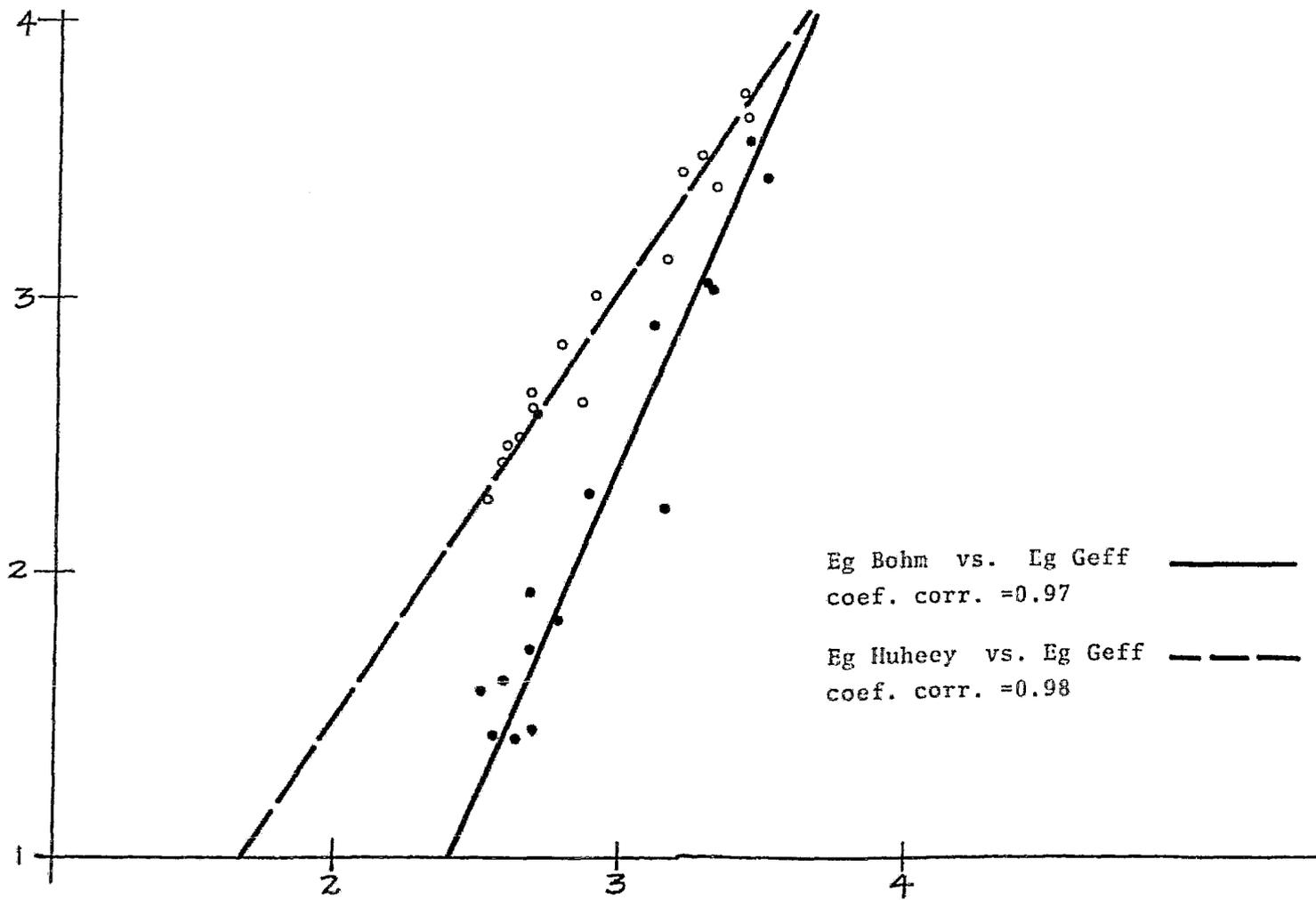
EgS= Sanderson

E_F1= efectiva

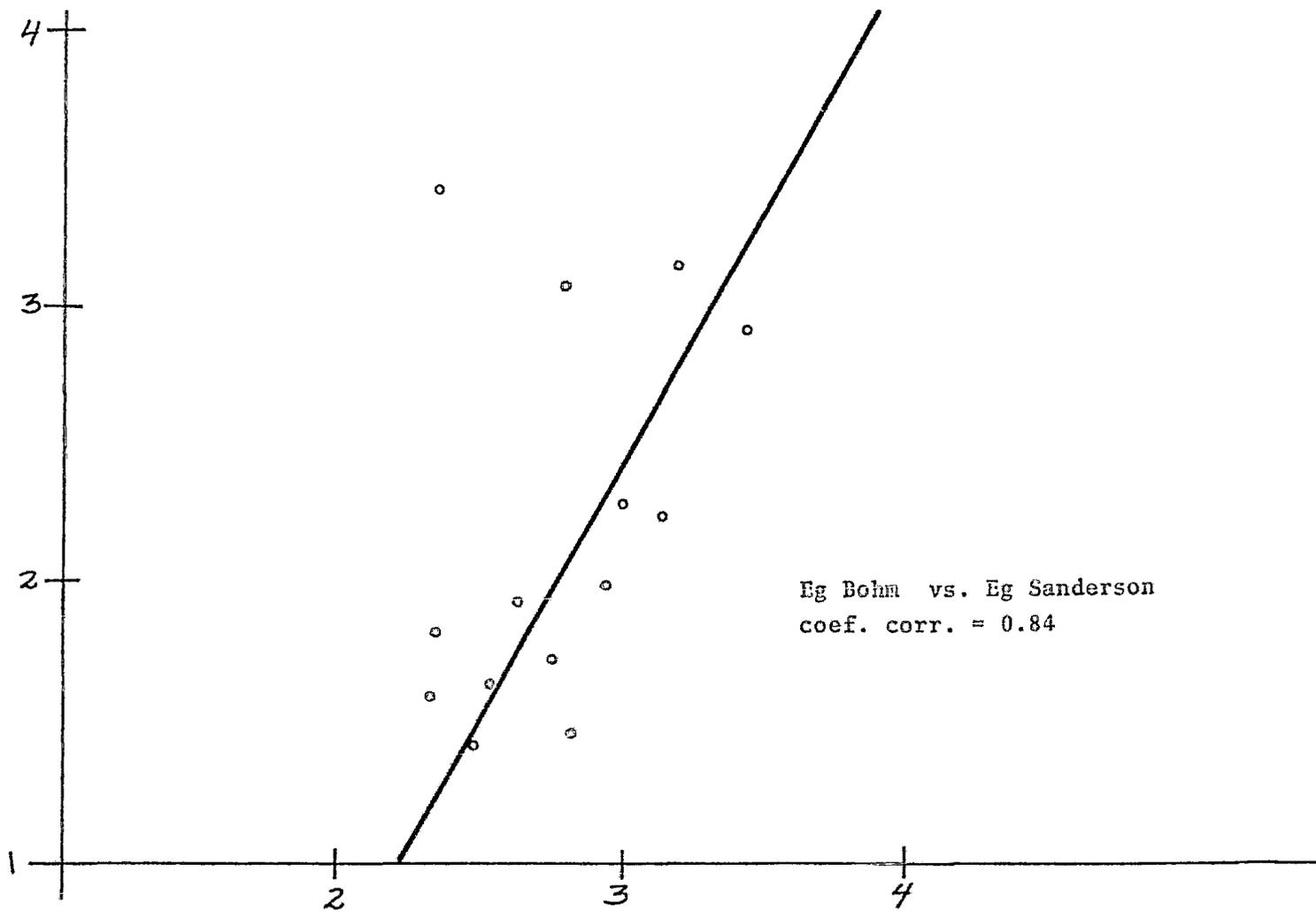
Todos los valores estan expresados en la escala de Pualing.



GRAFICA 1



GRAFICA 1



Eg Bohm vs. Eg Sanderson
coef. corr. = 0.84

GRAFICA 2

CAPITULO 5.

PSEUDOHALOGENOS
Y ELECTRONEGATIVIDAD

5.1 Electronegatividad efectiva y pseudohalógenos.

CAPÍTULO 5.

PSEUDOHALOGENOS Y ELECTRONEGATIVIDAD

El concepto E ha estado muy ligado a la investigación de los PX. Una gran cantidad de revisiones (21) (22) (23), hablan de la "alta E" de los PX, y en la investigación de nuevos PX, uno de los argumentos utilizados ordinariamente para ensayar un nuevo miembro dentro de los PX, es su electronegatividad comparable al resto de los miembros de la familia de los PX.

En varias revisiones (15) (21) se muestran escalas cualitativas de electronegatividad, y en otras dan valores numéricos calculados por cualquiera de los métodos teóricos, o empíricos anteriormente mencionados.

Las propiedades definidas en el Capítulo 1, como características de los PX, pueden en una primera aproximación, ser comprendidas en términos de E.

Así pues el avance en la cuantificación de E, tiene una gran importancia, en la comprensión y sistematización de la reactividad de los PX.

5.1. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRONEGATIVIDAD.

En la última década se han publicado un número de libros (24) sobre los PX, en los que se han tratado los aspectos más importantes de la química de los PX, y en los que se han dado un lugar importante a la investigación bibliográfica.

En el presente capítulo se tratará de los fundamentos de la electronegatividad, y se dará un lugar importante a la investigación bibliográfica.

tendencia intermedia de los valores de E_p , y la desviación de los valores de la bibliografía de esta tendencia

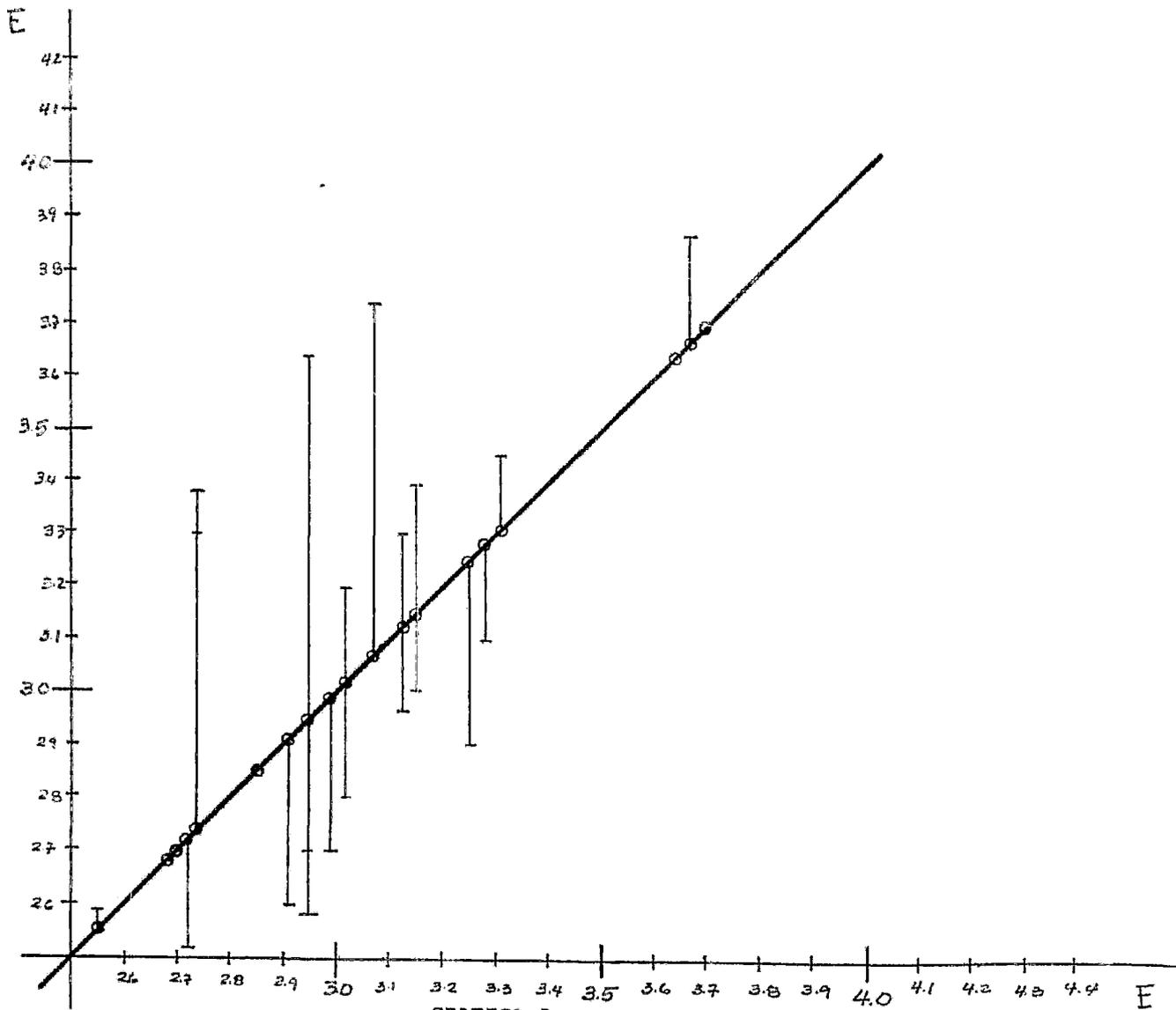
La anterior observación, es especialmente significativa, si se considera que los valores de E_p que se reportan en la Tabla XMII, están calculados a partir de diversos métodos empíricos y teóricos. Los valores de E_p de los nuevos RM (obra de imprenta) permiten, en una primera aproximación justificar la inclusión de estos radicales en la familia de los RM. (Todos los RM de la Tabla tienen un valor de E mayor que el del SO_2). Obviamente, que además del valor de E , se necesitan tomar en cuenta algunas de las propiedades definidas en el Capítulo I. Electronegatividad efectiva asigna valores diferentes de E , a la coordinación por nitrógeno y a la coordinación por azufre de la molécula de SO_2 , como se observa en la Tabla XIII. Este resultado concuerda con la naturaleza covalente de este ligando.

Los valores de E_p de los radicales TeF_5 y SeF_5 de 3.67 y 3.70 respectivamente, son los más cercanos al valor de E del SO_2 de 3.85, este resultado es el esperado de acuerdo a la química similar de estos radicales con la del SO_2 .

Es la primera ocasión, con este trabajo, que se propone un método de cálculo de E_p para un grupo cuando se conoce el número de radicales coordinados a la Tabla XIII. Los valores de los resultados anteriormente discutidos para la familia de los RM de E_p para calcular E de SO_2 .

ESPECIE	E_F	o t r o s
N_3	3.15	3.0 ⁽³³⁾ , 3.38 ⁽³⁶⁾ , 4.42 ⁽³⁰⁾
CN	2.74	2.75 ⁽³³⁾ , 3.30 ⁽²⁷⁾ , 3.38 ⁽³⁶⁾ , 3.84 ⁽³⁰⁾
NCO	3.13	2.96 ⁽³⁵⁾ , 3.30 ⁽³³⁾ , 3.60 ⁽³⁶⁾ , 4.46 ⁽³⁰⁾
NCS	2.95	2.58 ⁽³⁵⁾ , 2.70 ⁽³³⁾ , 3.64 ⁽³⁶⁾ , 4.17 ⁽³⁰⁾
SCN	2.69	3.9 ⁽³⁶⁾
NCS _e	2.92	2.49 ⁽³⁵⁾ , 2.60 ⁽³³⁾ , 3.70 ⁽³⁶⁾
NCTE	2.85	—
NO ₂	3.31	3.35 ⁽³³⁾ , 3.45 ⁽³⁶⁾ , 4.83 ⁽³⁰⁾
N(CN) ₂	3.03	2.80 ⁽³³⁾ , 3.20 ⁽³⁶⁾
C(CN) ₃	2.73	2.71 ⁽³³⁾
OC ₆ F ₅	3.28	3.10 ⁽³⁵⁾
OC ₆ Cl ₅	3.25	2.90 ⁽³⁵⁾
OC ₆ H ₅	3.07	3.74 ⁽³⁵⁾
SC ₆ F ₅	2.73	2.51 ⁽³⁵⁾
SC ₆ Cl ₅	2.70	2.39 ⁽³⁵⁾
SC ₆ H ₅	2.55	2.40 ⁽³⁶⁾ , 2.58 ⁽³⁶⁾
OSeF ₅	3.70	—
OTeF ₅	3.67	3.87 ⁽²²⁾
SCF ₃	2.99	2.70 ⁽²⁷⁾
ON(CF ₃) ₂	3.64	—

TABLA XXII. ELECTRONEGATIVIDAD EFECTIVA DE LOS FX.



GRAFICA 3

CONCLUSIONES

1. La propiedad de los PX más investigada, es la de formar compuestos de coordinación con metales.

2. Se considera que las propiedades más representativas del carácter pseudohalógeno son:

La capacidad de formar compuestos $M(PX)_n$, HPX , $(PX)_2$, XPX y $PXPX$, y la alta electronegatividad de los radicales. Se piensa que las propiedades anteriores son las más importantes, ya que indican en conjunto cierta especificidad en la reactividad química, y la alta electronegatividad da una idea del tipo de elementos que deben constituir un radical, para que sea considerado como un PX.

3. La elaboración de un modelo de electronegatividad efectiva (E_{F1}), tomando como postulados, el principio de igualdad de E, la localización electrónica en el átomo central del grupo, y que la contribución más importante a la E_g proviene de la E del átomo central, es capaz de reproducir mejor la tendencia de los valores de E_g , indicada por dos modelos teóricos (Huheey, Bohm), que el método de Sanderson que toma en cuenta nada más el principio de igualdad de E.

4. El modelo de E_{F1} , es capaz de asignar valores diferentes de E, a los dos sitios por donde puede llevarse a cabo, la coordinación, en ligantes ambidentados, como lo indica la Tabla XXII.

5. Los valores de E_{F1} de los "nuevos PX" (radicales en letra de imprenta en la Tabla XXII) justifican la inclusión de estos

grupos en los PX

6. El concepto PX define un grupo de propiedades químicas, que tienen un conjunto de radicales. Electronegatividad es un concepto que permite, en una primera aproximación, entender, la distribución de carga en una molécula, y en ocasiones se ha utilizado en problemas de reactividad química.

Como se vió en el texto anterior, ambos conceptos tienen problemas en su aplicación práctica (PX en la fragilidad del límite, que lo separa como subconjunto de los radicales libres) (y E en su cuantificación). Sin embargo una gran cantidad - de química, se ha hecho en base, a estos dos conceptos imprecisos, es deseable que la reformulación de ambos conceptos, conserve los aspectos de los mismos, que han permitido el rápido avance del conocimiento químico.

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

1. BIRCHENBACH, L. and KELLERMAN, K. "Über Pseudohalogene". En: Chem. Ber., 1925, 58, 786-795.
2. The halogens. vol. III En: Comprehensive Inorganic Chemistry. D. Van Nostrand Co., Princenton New Jersey. (New York), 1954, 223-242.
3. MOELLER, T. Inorganic chemistry: An advanced textbook. John Wiley & Sons, New York, 1952. 463-480.
4. WAGNER, E.L. "Calculated bonding in the pseudohalide anions and their hydracids". En: J. Chem. Phys., 1965, 43, 2728-2735.
5. STEFFEL, J. M. "Halogens and pseudohalogens". En: Ann. Rep. Inorg. Gen Synth, 1973, 1, 258-273.
6. STEFFEL, M.J. "Halogens and pseudohalogens". En: Ann. Rep. Inorg. Gen Synth, 1973, 2, 109-121.
7. STEFFEL, M.J. "Halogens and pseudohalogens". En: Ann. Rep. Inorg. Gen Synth, 1975, 3, 105.
8. STEFFEL, M.J. "Halogens and pseudohalogens". En: Ann. Rep. Inorg. Gen Synth, 1975, 4, 11-134.
9. STEFFEL, M.J. "Halogens and pseudohalogens". En: Ann. Rep. Inorg. Gen Synth, 1977, 5, 124-37.
10. MORBURY, A.H. and SINIA, AIP "The co-ordination of ambidentate ligands". En: Quart. Rev. Chem Soc, 1970, 24, 69-94
11. BECK, W. and FEHLHAMMER "Complexes of metals with nitrogen containing pseudohalides ligands". En: MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem, ser. I, 1972, 2, 255-300

12. THAYER, J. S. and WEST, R. "Organometallic pseudohalides". En: Advan. Organo. Metal. Chem., 1967, 5, 169-223.
13. GOLUB, A.M. "Pseudohalide compounds and prospects for their further study". En: Ukr. Khim. Zh., 1977, 9, 43, 899-907.
14. LAPPERT, M. and PYSZORA "Pseudohalides of group IIIB and IVB elements", 1966, 9, 133-184.
15. NOBURY, A.H. "Coordination chemistry of the cyanate, thiocyanate and selenocyanate ions". En: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1975, 17, 231-385.
16. GLIDEWELL, C. "Structural studies of the pseudo halides of the s-p block elements". En: Inorg. Chim. Acta., 1974, 3, 11, 257-82.
17. PEARSON, R.G. "Hard and soft acids and bases, HSAB". Part I Fundamentals principles. Part II Underlying theories. En: J. Chem. Educ., 1968, 45, 581-87, 643-48
18. DEHNICKE, K. "Reactions of halogen azides". En: Angew. Chem., internat Edit., 1967, 6, 3, 240-46
19. FORRY, A.I. "Interhalogen compounds and polyhalide anions". En: MTP Int. Rev. of Sci. Inorg. Chem., series one, 1972, 3, 53-84.
20. WALDEN, P. et. al. "Free inorganic radicals". En: Chem. Revs., 1928, 5, 339-50.
21. HOLLEBONE, B. "Pseudo-halide complexes of transition metals." Part I, Synthesis and properties of cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), and Zinc (II) Derivatives. En: J. Chem. Soc. (A), 1971, 3, 332-37.

22. ENGELBRECH, A. et al. "Selenium and tellurium fluorides". En: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1981, 24, 211-16
23. BADDLEY, W.H. "Percyanocarbon complexes of transitional metals". En: Inorg. Chem. Acta Rev., 1968, 2, 7-17
24. SPAZIANTE, M.P. "(CF₃)₂NO - compounds". En: MTP Int. Sci. Inorg. Chem. Ser. I, 1972, 3, 141-300
25. ANG, H. et al. "The chemistry of Bis (trifluorometil) amino compounds". En: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem, 1974, 16
26. WELLS, P. "The group electronegativities". En: Progr. Phys. Org. Chem, 6, 11-45.
27. PAULING, L. The nature of the chemical bond . Cornell University Press, Itaca, N.Y., 1960.
28. HINZE, J. et al. "Bond and orbital electronegativities". En: J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 148-54
29. HUHEEY, J. "The electronegativity of groups". En: J. Phys. Chem. 1965, 68, 3284-3291.
30. HUHEEY, J. "The electronegativity of multiply bonded groups". En: J. Phy. Chem., 1966, 70, 7, 2086-2092.
31. HUHEEY, J. "Group electronegativity and polar substituent constans". En: J. Org. Chem., 1966, 31, 2365-68
32. BOIM, M. "Molecular orbital electronegativity". En: Chem. Phy. Lett., 1981, 78, 2, 357-60
33. CLIFFORD, A.F. "The electronegativity of groups". En: J. Phys. Chem., 1959, 63, 1227-1231.
34. SANDERSON, R. Chemical periodicity. Reinhold Publ. Copr., New York, 1960.

35. HOLLEBONE, B. "Pseudohalide complexes of transition metals". Part II. Spectra, structure and nature of bonding. En: J. Chem. Soc., 1971, 481-86.
36. VASKA, L. et. al. "A simple synthetic route to d^8 complexes of rhodium and iridium. An electronegativity scale of anionic ligands". En: Chem. Comm., 1971, 418-19.
37. HAAS, A. and NIEMANN, U. "Preparation and reactions of perfluoro halogenorganosulphenyl halides". En: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 18, 143-196.
38. BROWNE, A.W. "Azido-carbondisulfide (I). Formation, preparation and general properties". En: J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 2541-2550.
39. DORI, Zvi and ZIOLO, R.F. "The chemistry of coordinated azides". En: Chem. Revs., 1973, 73, 3, 147-54.
40. GRIFFITH, W. P. "Cyanide complexes of the transition metals". En: Quart. Rev. Chem. Soc., 1962, 16, 188-207.
41. LIVINGSTONE, S.E. "Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium or tellurium as donor atoms". En: Quart. Rev. Chem. Soc., 1965, 19, 386-401.
42. SCHMID, R. "Interhalogen compounds". En: Method. chim., 1978, 7, part B, 821-30.

35. HÖLLEBONE, B. "Pseudohalide complexes of transition metals". Part II. Spectra, structure and nature of bonding. En: J. Chem. Soc., 1971, 481-86.
36. VASKA, L. et. al. "A simple synthetic route to d^8 complexes of rhodium and iridium. An electronegativity scale of anionic ligands". En: Chem. Comm., 1971, 418-19.
37. HAAS, A. and NIEMANN, U. "Preparation and reactions of perfluoro halogenorganosulphenyl halides". En: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, 18, 143-196.
38. BROWNE, A.W. "Azido-carbondisulfide (I). Formation, preparation and general properties". En: J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 2541-2550.
39. DORI, Zvi and ZIOLO, R.F. "The chemistry of coordinated azides". En: Chem. Revs., 1973, 73, 3, 147-54.
40. GRIFFITH, W. P. "Cyanide complexes of the transition metals". En: Quart. Rev. Chem. Soc., 1962, 16, 188-207.
41. LIVINGSTONE, S.E. "Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium or tellurium as donor atoms". En: Quart. Rev. Chem. Soc., 1965, 19, 386-401.
42. SCHMID, R. "Interhalogen compounds". En: Method. chim., 1978, 7, part B, 821-30.