

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**POLIMERIZACION FOTOQUIMICA DEL
TRIFLUORURO DE TIACILO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

MA. BRUNILDA SEGUI KNOCKER

MEXICO, D. F.

1972

1132



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

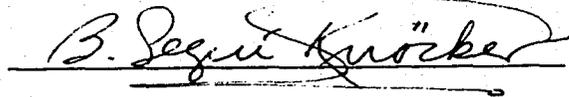
PRESIDENTE	PROF. FRANCISCO ESPARZA HERRADA
VOCAL	PROF. HECTOR SOBOL ZASLAV
SECRETARIO	PROF. ENRIQUE CAMPOS LOPEZ
1 er. VOCAL	PROF. JOSE J. MORALES ROMAN
2 do. VOCAL	PROF. CESAR GARCIA FRANCO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA
U. N. A. M.

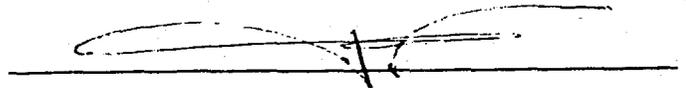
SUSTENTANTE:

MA. BRUNILDA SEGUI KNOCKER


A handwritten signature in cursive script, reading "B. Segui Knöcker", is written over a horizontal line.

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA


A handwritten signature in cursive script, reading "Francisco Esparza Herrada", is written over a horizontal line.

A MI PADRE:

Con admiración y amor por su
rectitud y consejos que siempre
me ha dado.

A MI MADRE:

Quien siempre me ha dado fuerza,
apoyo y confianza en cada paso de
mi vida, con todo mi amor.

A MI HERMANO:

Con quien siempre me he sentido
muy unida y a quien admiro y
quiero mucho.

A mi querido maestro:

DR. FRANCISCO ESPARZA
con cariño, admiración y
respeto, agradecida por
todo lo que ha hecho
por mí.

A LA FACULTAD DE QUIMICA

AL H. JURADO

A mis padrinos:

DR. SAMUEL MAYNEZ PUENTE
MARGARITA SADA SALGADO (nina)
con mucho cariño por todo lo que
siempre ha significado para mí.

A todos mis compañeros y amigos que
conocí a lo largo de mi carrera

A todas las personas del laboratorio de
QUIMICA INORGANICA (Div. Est. Sup.),
con quienes trabajé, agradeciéndoles el
compañerismo, ayuda y valiosos conse-
jos que me brindaron desde un principio.

C O N T E N I D O

	página
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES Y PROPIEDADES FISICAS DEL NSF ₃	19
POLIMERIZACION FOTOQUIMICA	30
PARTE EXPERIMENTAL	54
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFIA	66

INTRODUCCION

Uno de los campos en que actualmente hay una mayor tendencia en lograr grandes avances en la Química Inorgánica, es el de los compuestos poliméricos sin carbono en su cadena.

Hay un gran número de sistemas, en los cuales se lleva a cabo la investigación activa, siendo el más importante de ellos, aquél cuyas unidades monoméricas están formadas por fósforo y nitrógeno, y del que se han obtenido resultados alentadores. Se están produciendo ya, dieléctricos resistentes a altos vacíos y temperaturas extremas. Sin embargo, dado que ya en el momento se conocen más de 70 sistemas poliméricos totalmente Inorgánicos, es fácil suponer que el campo de Investigación es bastísimo.

INDICE DE SISTEMAS DE ANILLOS
INORGANICOS
SISTEMAS HOMOCICLICOS

SILICON

Si ₄	ciclotetrasilano
Si ₅	ciclopentasilano
Si ₆	ciclohexasilano
Si ₇	cicloheptasilano

GERMANIO

Ge ₄	ciclotetragermano
Ge ₅	ciclopentagermano
Ge ₆	ciclohexagermano

ESTAÑO

Sn ₄	ciclotetraestaño
Sn ₅	ciclopentaestaño
Sn ₆	ciclohexaestaño
Sn ₉	ciclononoestaño

NITROGENO

N₅ ciclopentazadieno

FOSFORO

P₃ ciclotrifosfano

P₄ ciclotetrafosfano

P₅ ciclopentafosfano

P₆ ciclohexafosfano

ARSENICO

As₄ ciclotetraarsano

As₅ ciclopentaarsano

As₆ ciclohexaarsano

AZUFRE

S₆ ciclohexasulfano

S₈ ciclooctasulfano

S₁₀ ciclodecasulfano

S₁₂ ciclododecasulfano

SELENIO

Se₆ ciclohexaselano

Se₈ ciclooctaselano

SISTEMAS HETEROCICLICOS

BORO

BN_4	cicloboratetrazadieno
B_2N_2	ciclodiborazano
B_2N_3	ciclodiboratriazano
B_2N_4	ciclodiboratetrazano
B_3N_2	ciclotriboradiazano
B_3N_3	ciclotriborazano
B_3N_4	ciclotriboratetrazano
B_4B_4	ciclotetraborazano
$\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$	ciclodiboradiazoxano
$\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$	ciclodiboradiazadioxano
B_2O_2	ciclodiborozano
B_2O_4	ciclodiborotetrozano
B_3O_3	ciclotriborozano
B_4O_4	ciclotetraborozano

B_2S_2	ciclodibortiano
B_2S_3	ciclodiboratrilitano
B_2S_4	ciclodiboratetrasulfano
B_3S_3	ciclotribortiano
B_4S_2	cicloditiatetaborano
B_4S_4	ciclotetrabortiano
B_2Se_3	ciclodibortriselano
B_2P_2	ciclodifosfoborano
B_3P_3	ciclotrifosfoborano
B_4P_4	ciclotetrafosfoborano

SILICON

Si_2N	cicloazadisilano
Si_2N_2	ciclodisilazano
Si_2N_3	ciclodisiltriazano
Si_2N_4	ciclodisiltetrazano
Si_3N_2	ciclodiazatrisilano
Si_3N_3	ciclotrisilazano
Si_3N_4	ciclotrisiltetrazano
Si_4N	cicloazatetrasilano

Si_4N_2	ciclodiazatetrasilano
Si_4N_3	ciclotetrasiltriazo
Si_4N_4	ciclotetrasilazano
$\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$	ciclotrisildiazoxano
Si_3NO_2	ciclotrisilazadioxano
$\text{Si}_4\text{N}_3\text{O}$	ciclotetrasiltriazo
$\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_2$	ciclotetrasildiazadioxano
Si_4NO_3	ciclotetrasilazatrioxano
Si_5NO_4	ciclopentasilazatetroxano
Si_6NO_5	ciclohexasilazapentoxano
$\text{Si}_6\text{N}_2\text{O}_4$	ciclohexasiladiazatetroxano
Si_3NS_2	ciclotrisildithiazano
$\text{Si}_3\text{N}_2\text{S}$	ciclotrisilthiadiazano
$\text{Si}_4\text{N}_2\text{S}_2$	ciclotetrasildithiadiazano
SiBN_2	cicloborasiladiazano
Si_2BN_3	cicloboradisiltriazo
SiPN_2	ciclofosfasildiazano
Si_2GeN_3	ciclogermadisiltriazo
Si_3O_3	ciclotrisiloxano

Si_4O	ciclooxatetrasilano
Si_4O_2	ciclodioxatetrasilano
Si_4O_3	ciclotrioxatetrasilano
Si_4O_4	ciclotetrasiloxano
Si_5O	ciclooxapentasilano
Si_5O_5	ciclopentasiloxano
Si_6O	ciclooxahexasilano
Si_6O_2	ciclodioxahexasilano
Si_6O_6	ciclohexasiloxano
Si_7O_7	cicloheptasiloxano
Si_8O_8	ciclooctasiloxano
Si_9O_9	ciclononasiloxano
$\text{Si}_{10}\text{O}_{10}$	ciclodecasiloxano
$\text{Si}_{11}\text{O}_{11}$	cicloundecasiloxano
$\text{Si}_{12}\text{O}_{12}$	ciclododecasiloxano
SiB_2O_3	ciclodiborasilttrioxano
Si_2BO_3	cicloboradisilttrioxano
$\text{Si}_2\text{B}_2\text{O}_4$	ciclodiboradisilttetroxano
Si_3BO_4	cicloboratrilittetroxano

Si_4BO_5	ciclobaratetrasilpentoxano
Si_2AlO_3	cicloalumodisilttrioxano
$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	ciclodialumodisiltetroxano
Si_2PO_3	ciclofosfodisilttrioxano
$\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_4$	ciclodifosfodisilteroxano
Si_3PO_4	ciclofosfotrisiltetroxano
Si_4PO_5	ciclofosfotetrasilpentoxano
Si_5PO_6	ciclofosfopentasilhexoxano
$\text{Si}_2\text{As}_2\text{O}_4$	ciclodiardsadisiltetrooxano
$\text{Si}_2\text{S}_2\text{O}_4$	ciclodisulfodisiltetroxano
$\text{Si}_4\text{S}_3\text{O}_7$	ciclotrisulfotetrasilheptoxano
$\text{Si}_3\text{O}_2\text{S}$	ciclosulfodioxatrisilano
$\text{Si}_4\text{O}_2\text{S}$	ciclosulfodioxatetrasilano
Si_2S_2	ciclodisiltiano
Si_3S_3	ciclotrisiltiano
Si_4S	ciclotiatrasilano
Si_4S_2	cicloditiatetrasilano
Si_3SO_2	ciclotrisiltiadióxano
$\text{Si}_4\text{S}_2\text{O}_2$	ciclotetrasilditiadióxano

Si_2Se_2	ciclodisilselano
$\text{Si}_3\text{S}^{\text{E}}_3$	ciclotrisilselano
Si_2P_2	ciclodisilafosfano
Si_4P	ciclofosfatetrasilano
Si_4Ge	ciclogermatetrasilano
Si_4S_n	ciclostananatetrasilano

GERMANIO

Ge_3N_3	ciclotriggermazano
Ge_3O_3	ciclotriggermoxano
Ge_4O	ciclooxatetragermano
Ge_4O_4	ciclotetragermoxano
Ge_2S_2	ciclodigermatiano
Ge_3S_3	ciclotriggermatiano
GeSi_2S_3	ciclogermadisiltritiano
Ge_2SiS_3	ciclodigermasiltritiano
$\text{Ge}_2\text{S}_2\text{O}_4$	ciclosulfogermoxano
Ge_3Se_3	ciclotriggermaselano

ESTAÑO

Sn_3N_3	ciclotristannazano
Sn_3O_3	ciclo tristannoxano
Sn_3S_3	ciclotristannotiano
Sn_3Se_3	ciclotristannoselano
Sn_3P_3	ciclotristannofosfano

PLOMO

Pb_3S_3	ciclotriplumbatiano
-------------------------	---------------------

TITANIO

Ti_2N_2	ciclodititanozono
Ti_3O_3	ciclotetratitanoxano
Ti_4O_4	ciclotetratitanoxano
TiS_3	ciclotitanatrisulfano
TiS_4	ciclotitanatetrasulfano
TiS_5	ciclotitanapentasulfano
Ti_2S_4	ciclodititanatetrasulfano
TiSi_2OS_2	ciclotitanadisilditioxano
$\text{TiSi}_3\text{O}_2\text{S}_2$	ciclotitanatrisildiadióxano

FOSFORO

P_2N_2	ciclodifosfazano
P_2N_4	ciclodifosfatetrazano
P_3N_3	ciclotrifosfazano
	ciclotrifosfazadieno
P_4N_4	ciclotetrafosfazano
P_5N_5	ciclopentafosfazano
P_6N_6	ciclohexafosfazano
P_7N_7	cicloheptafosfazano
P_8N_8	ciclooctafosfazano
P_9N_9	ciclononafosfazano
$P_{10}N_{10}$	ciclodacafosfazano
$P_{11}N_{11}$	cicloundecafosfazano
$P_{12}N_{12}$	ciclododecafosfazano
$P_{13}N_{13}$	ciclotrodecapsofazano
$P_{14}N_{14}$	ciclotetradecafosfazano
P_3N_2O	ciclotrifosfadiazoxano
P_3NO_2	ciclotrifosfazadioxano
PS_2N_3	ciclofosfaditriazeno

P_2SN	ciclodifosfazatiano
P_2SN_3	ciclodifosfatriazadieno
$P_2S_2N_2$	ciclodifosfaditiadiazadieno
P_2BN_3	ciclobaradifosfatriazadieno
P_2SBN_3	ciclotibadifosfatriazeno
P_2TiO_2N	ciclotitanadifosfazadioxano
P_2O_2	ciclodifosfaxano
P_3O_3	ciclotrifosfaxano
P_4O_2	ciclodioxatetrafosfano
P_4O_4	ciclotetrafosfaxano
P_5O_5	ciclopentafosfoxano
P_6O_6	ciclohexsfosfaxano
PAs_2O_3	ciclodiar safosfatrioxano
P_2ASO_3	cicloarsafosfatrioxano
P_3O_2S	ciclotrifosfatiadioxano
P_2S_2	ciclodifosfatiano
P_2S_4	ciclodifosfatetrasulfano
P_3S_2	ciclotrifosfaditiano
P_3S_3	ciclotrifosfatiano

P_4S

ciclotiatetrafosfano

ARSENICO

As_2N_2

ciclodiansazano

As_3N_3

ciclotriarsazano

As_4S_4

ciclotetraarsazano

As_2O_2

ciclodiarsoxano

As_3O_3

ciclotriarsoxano

As_4O_4

ciclotetraarsoxano

As_2S_2

ciclodiansatiano

As_3S_3

ciclotriarsatiano

As_4S_4

ciclotetraarsatiano

As_4S_3N

ciclotetraarsatritiazano

ANTIMONIO

Sb_2N_2

ciclodistibazano

Sb_4N_4

ciclotetrastibazano

Sb_2O_2

ciclodistiboxano

Sb_2Se_4

ciclodistibatetraselano

VANADIO

V_3O_3	ciclotricanadoxano
V_4O_4	ciclotetravanadoxano

AZUFRE

S_2N_2	ciclotritiadiazenium (cation)
S_3N_3	ciclotritiazeno
S_4N_2	ciclodiazatetrasulfano
S_4N_3	ciclotetratriatriazenium (cation)
S_4N_4	ciclotetratiazeno
S_5N_3	ciclotriazapentasulfano
S_6N_2	ciclodiazahexasulfano
S_7N	cicloazaheptasulfano
S_3N_2O	ciclotritiaoxadiazeno
$S_4N_2O_2$	ciclotetratriadiazadioxano
S_3O_3	ciclotritioxano
S_6Te	ciclotellurahexafuslfano

SELENIO

Se_2N_2	ciclodiselenazano
-----------	-------------------

Se_3N_3	ciclotriselenazane
Se_4N_4	ciclotetraselenazene
Se_4O_4	ciclotetraselenoxano
Se_4S_4	ciclotetraselentiane
Se_2S_6	ciclodiselenahexasuflano

Entre todos éstos sistemas, uno que ha recibido poca atención de los investigadores, es el sistema azufre-nitrógeno, a pesar de que, es uno de -- los pocos en los que las formas monoméricas son relativamente estables y manejables en las condiciones normales de laboratorio.

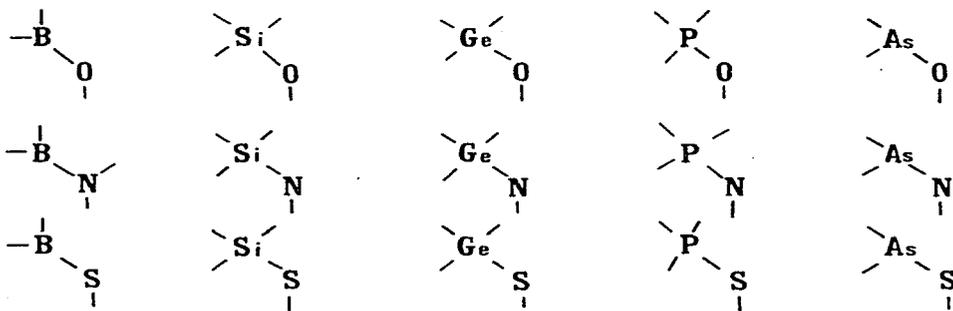
(TABLA A) (22)

$-B=O$	$\triangleright Si=O$	$\triangleright Ge=O$	$-P=O$	$-As=O$
$-B=N$	$\triangleright Si=N$	$\triangleright Ge=N$	$-P=N$	$-As=N$
$-B=S$	$\triangleright Si=S$	$\triangleright Ge=S$	$-P=S$	$-As=S$

Monómeros en sistemas heteroatómicos que presentan estabilidad inferior a las formas poliméricas correspondientes.

Por polimerización o ciclización, estos no
 números contienen la siguiente estructura (ciclo o po-
 límeros)

(TABLA B) (22)



FORMAS POLIMERICAS ESTABLES

De estos compuestos monoméricos, se escogió para su investigación en polimerizaciones, el NSF_3 , debido a la posibilidad que habfa de que una vez formado el polfmero, la estabilidad que presentara por el elevado grado de fluorinación, fuera muy grande, ya que tanto la presencia de un gran número de sustituyentes con elevada electronegatividad y gran impedimento estérico, éstas mismas sustancias deberfan impedir o retardar cualquier ataque.

**GENERALIDADES Y PROPIEDADES
FISICAS DEL NSF₃**

TRIFLUORURO DE TIACILO.

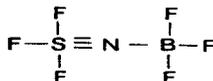
Por la fluorinación de NSF ó de S_4N_4 con AgF_2 ó CoF_3 , es posible obtener entre otros productos, NSF_3 , el cual siempre viene acompañado en la reacción por compuestos tales como: SF_4 , SF_6 , SOF_2 , SO_2 , SO_2F_2 y N_2 . Cuando la reacción se hace en ausencia de O_2 , es posible eliminar la producción de los compuestos oxidados. Esta mezcla de reacción tan complicada, se presenta como una masa sólida, -- que por destilación al alto vacío y baja temperatura -- puede separarse de sus componentes.

El NSF_3 es un gas incoloro, de olor picante, con P. F. = - 72.6° C, P. E. = - 27° C y que en comparación con el compuesto relacionado NSF es muy estable. Cuando se mantiene en recipientes de vidrio se conserva sin cambio a una temperatura de 200°C - a 500°C sin embargo, reacciona con el vidrio, dando SiF_4 , SO_2 , S y N_2 y algún fluoruro metálico. (1) -

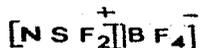
El Hcl gaseoso, no reacciona con NSF_3 en caliente, -
 ni tampoco el amoniaco gaseoso, a temperatura am- -
 biente. (2) El NSF_3 es estable en presencia de sodio
 metálico, hasta temperaturas de cerca de 400°C , en -
 las cuales da como productos NaF , Na_2F y N_2 . Es-
 estable también en presencia de ácidos minerales dilui
 dos.

Con agua reacciona sólo muy lentamente y
 en solución acuosa, es hidrolizado con facilidad con -
 NaOH . (1).

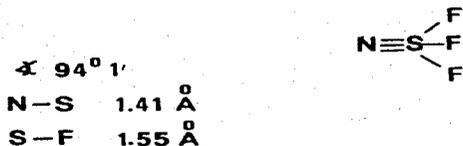
Como base de Lewis, el NSF_3 reacciona -
 con BF_3 para dar un aducto cristalino incoloro $\text{NSF}_3^+ \cdot$
 BF_3^- . Dado que ésta sustancia tiene una alta presión
 de vapor, es posible purificar por sublimación en va-
 cío. De las mediciones por IR y NMR se obtiene es-
 te compuesto por una mezcla equimolecular de NSF_3 -
 y BF_3 . El espectro de la sustancia fundida en el ceru
 cano IR no ha sido posible determinarse, porque reacu
 ciona con las celdas, pero hay evidencias de que la -
 fórmula en estado fundido equivale a la formula:



Ahora bien, quizá en estado sólido, se tenga un cristal iónico de la forma:



Con respecto a la estructura del NSF_3 , se han utilizado en su determinación, espectroscopía de IR y de NMR de Fluor, de las cuales se tiene una apreciación bastante adecuada de la estructura:



La absorción de la NMR del NSF_3 queda muy cerca de la absorción del NSF_6 de lo cual puede deducirse que todos los átomos del fluor estarán unidos al azufre, y que todos son equivalentes, dado que se tiene una sola señal; de esto puede también deducirse para la molécula NSF_3 una simetría C_{3v} ,

la que también se obtiene por cálculos del espectro - en IR; presenta una semejanza muy grande su espectro con la molécula tetrahédrica del POF_3 . El espectro IR de ambos compuestos, presenta una semejanza muy grande tanto en la longitud de onda, como en el contorno de las bandas a lo largo de todo el espectro (1).

Del cálculo de la constante de fuerza, resulta para la ligadura S-N un orden de unión de 2.7- o sea muy cercano a 3; éste resultado ha sido comprobado por espectro de microondas. El orden de unión de aproximadamente 3, nos habla de una longitud de la ligadura S-N muy pequeña del orden de 1.416 Å, que es considerablemente más corta que la doble ligadura localizada en el compuesto $\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$ de 1.54 Å. Otros datos estructurales están actualmente en investigación.

Las razones por las cuales el compuesto -

NSF_3 es sumamente interesante, son las siguientes: -
 En primer lugar, es la primera sustancia con una -
 triple ligadura $\text{S}\equiv\text{N}$ que se ha podido sintetizar, con-
 el detalle además de la presencia de 3 fluores uni--
 dos al S, que tiene entonces una covalencia de 6. -
 Es posible sintetizar este compuesto a partir de SF_6
 eliminando 3 fluores, y uniéndolos a un átomo de --
 N_2 . En comparación con el SF_6 , el ángulo FSF en-
 el NSF_3 , es solamente 4 grados mas abierto y la --
 unión S-F es 0.01Å más corta; o sea, que aparente--
 mente la enorme densidad electrónica en la unión N-S
 compensa la electronegatividad de los 3 átomos de - -
 fluor que se pierden.

Comparativamente también la hibridación es
 bastante similar sorpresivamente, pues mientras en el
 caso de SF_6 los orbitales 3S, 3P, y 3d dan lugar por-
 una hibridación $\text{sp}^3 \text{d}^2$, una configuración octahédrica; -
 en el NSF_3 se tiene una hibridación sp^3 , pero se tie-
 nen además 2 sobreposiciones $\text{p}\pi - \text{d}\pi$ entre el -

S y el N. Con lo cual, se tiene un tetraedro distorsionado ya que los ángulos SFS en lugar de ser $109^{\circ} 28'$ son de $94^{\circ} 2'$. Dando entonces, una cierta diferencia con las moléculas isósteras de POF_3 y ClFO_3 , que no obstante esto, tienen una simetría C_{3v} .

Por último, como ya se mencionó en la Introducción, ésta molécula es una de los raros monómeros en sistemas Inórganicos que presentan estabilidad y por lo tanto es posible pensar en él, como base para la obtención por polimerización controlada, de un compuesto polimérico cuyas propiedades pueden ser interesantes. (1)

- PRESION DE VAPOR DEL NSF_3 - (2)

<u>TEMP</u> <u>°K</u>	<u>1/t</u>	<u>P TORR</u>	<u>LOG P</u>
204.02	0.0049013	68.8	1.8376
205.98	48548	78.4	1.8943
206.11	48518	79.4	1.8998
206.34	48464	80.7	1.9069
+213.97	46746	134.9	2.1300
214.02	46725	135.5	2.1319
214.23	46679	137.1	2.1370
220.93	45263	206.8	2.3156
221.07	45234	208.6	2.3293
227.54	43948	300.6	2.4780
+227.55	43947	300.8	2.4783
227.63	43931	302.2	2.4803
232.92	42933	400.1	2.6022
232.92	42933	400.2	2.6023
234.82	42585	441.8	2.6452
+234.83	42584	441.9	2.6453

+234.90	42572	443.5	2.6469
234.98	42557	445.5	2.6489
+237.11	42175	495.7	2.6952
237.11	42175	495.7	2.6952
239.18	41810	548.6	2.7393

Mediante la curva de Presión de Vapor se obtienen -
los siguientes datos: (2)

Punto de Ebullición = -27.7°C

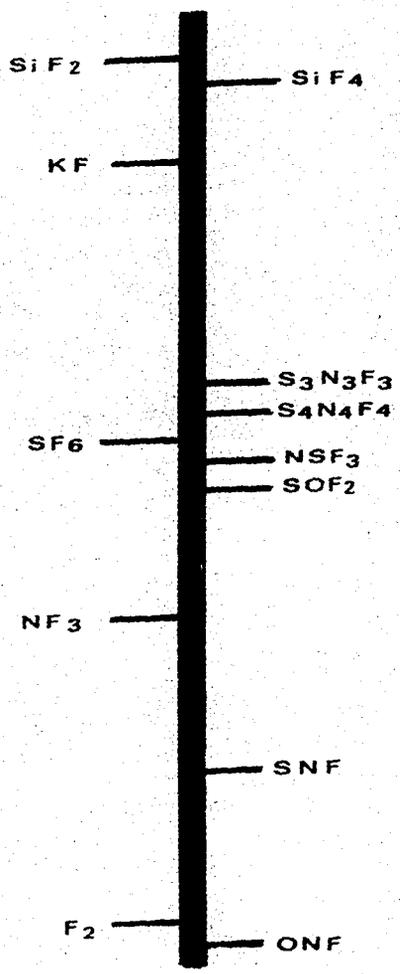
Calor de vaporización = $5526 \pm$ cal.

Punto de Fusión = -72.2°C

Peso Molecular calculado: 0.3708; 0.3600; 0.3031 g

Peso Molecular encontrado: 102.9; 102.8; 103.2

ESPECTRO NMR DE FLUOR



ESPECTRO IR. DEL NSF₃ (3)

TABLA 1 y 2 A PRESION DE 571/60/6 TORR

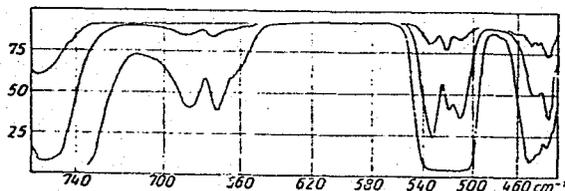
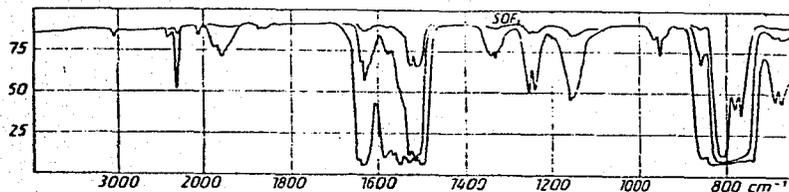
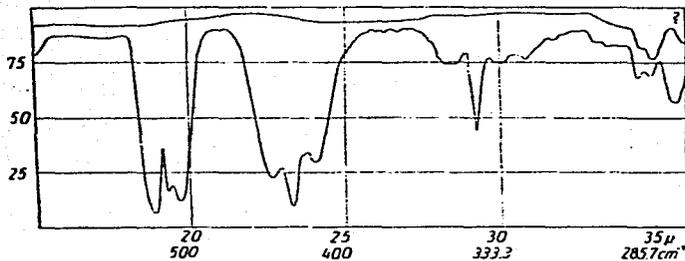


TABLA 3: A 100 TORR



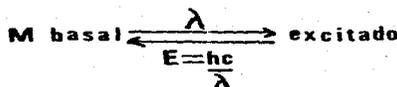
POLIMERIZACION FOTOQUIMICA

La fotoquímica concierne al estudio del --
efecto de energías de radiaciones visibles y Ultravioleta en reacciones químicas. (17)

Un camino en el cual se puede adquirir --
energía necesaria de activación, es a través de la --
absorción que quanta en el visible o radiación U.V. --
Reacciones que siguen esto se les llama reacciones fo
toquímicas.

La cantidad de reacciones químicas que --
ocurren en un proceso fotoquímico, está relacionado --
a la cantidad de luz que es absorbida.

ABSORCION VISIBLE:



Esta energía en el U.V. se pierde por --
los choques o altas temperaturas, pero si ésta ener-

gfa al perderse irradia, no se pierde por completo.

Cuando no se regresa a su estado basal, - quiere decir que se ionizó o sea, queda cargada y la energía sale como un fotón, a ésto se le llama fluorescencia.

La fluorescencia se produce a una $\lambda \gg$ que la λ que excitó la muestra o sea una energía menor que la que se excitó.

> Ph > FLUORESCENCIA

La fosforescencia; tarda más en aparecer, - va lentamente bajando de niveles.

(tripletes, etc.) \longrightarrow basal. (19)

De hecho, con la absorción de un quantum suficientemente largo de energía de radiación, se puede romper una molécula. Existe una excitación y si la activación es suficientemente grande, existe reacción química. En cierta manera, esa luz absorbida -

puede afectar la velocidad de la reacción química. --
Aún así, esta velocidad puede ser controlada variando
la intensidad de la luz usada en la radiación.

Las principales leyes sobre intensidades nos
dicen que:

Ec. 1

$$I_0 = I \text{ absorbida} + I \text{ transmitida}$$

$$I_0 = \text{rayo incidente}$$

Lambert y Beer:

Ec. 2

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

Según Einstein: "Cualquier molécula o átomo activado por luz, absorbe solo un quantum de luz, la cual causa la activación".

La energía adquirida depende de la frecuen
cia de la luz irradiada y está dada por la Ec. de -
Planck:

Ec. 3

$$E = h\nu$$

La energía absorbida por mol o peso ató-
mico en gramos, será el número de Avogadro por $h\nu$

Ec. 4

$$E = N h\nu = \text{einsteins}$$

TABLA:

LONGITUD DE ONDA

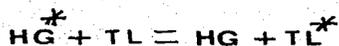
INTERVALO DE ESPECTRO

1	Rayos X
1000	U. V.
2000	U. V.
3000	U. V.
4000-4500	Visible (violeta)
4500-5000	Visible (azul)
5000-5750	Visible (verde)
5750-5900	Visible (amarillo)
5900-6500	Visible (anaranjado)
6500-7500	Visible (rojo)
8000	I R
9000	I R
10000	I R

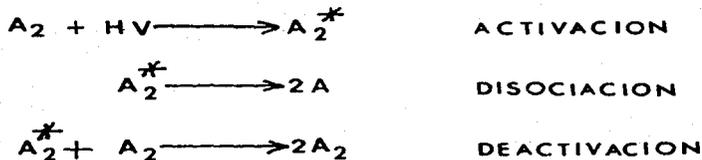
Para expresar la relación entre el número de moléculas reaccionantes y el número de quanta absorbida:

$$\frac{\text{NUM. DE MOLECULAS REACCIONANDO EN TIEMPO DADO}}{\text{NUM. DE QUANTA ABSORBIDA EN EL MISMO TIEMPO}}$$

Atomo excitado:

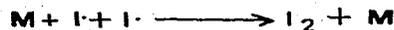


La mayoría de las reacciones fotoquímicas, como primer paso disocian la molécula a átomos o radicales libres, los cuales por interacción con ellos mismos o con otros provenientes de diferentes moléculas, continúan la reacción en forma térmica.



Para medir la velocidad de reacción fotoquímica, es necesario irradiar la mezcla con luz de una longitud de onda seleccionada y ver la manera con que las concentraciones de los reactantes o productos van variando con el tiempo (17)

REACCIONES FOTOQUIMICAS:



Los fotones usados en estudios fotoquímicos, tienen energía arriba de: 150 Kcal/einstein (19)

Por ejemplo, la energía de disociación de fluor, en XeF, es 36.7 Kcal., el cual corresponde a una longitud de onda de 7800 Å, por lo que el espectro tendrá que ser U. V. en donde éste tiene una banda característica de absorción.

RELACION ENTRE LONGITUD DE ONDA Y ENERGIA.

<u>Å</u>	<u>Kcal/mol</u>
2000	143
3000	96
4000	72
5000	57
7000	41
10.000	29

Para aquellas reacciones en que no hay bandas de absorción detectables, se pueden sensibilizar mediante lámparas de Hg. de baja o regular presión.

Estas constan de descargas eléctricas a través de vapor de Hg y algunos milímetros de presión de gas raro como el neón o argón. La mayoría de las radiaciones de esta lámpara se concentran en 1849 y 2537 Å, llamadas también líneas de resonancia.

En la lámpara de presión regular el espectro

de emisión consiste en muchas líneas de alta intensidad, con un 30% de su total energía en el rango de U.V., 18% en el visible y lo que resta en el IR. - -
(10)

Considerable esfuerzo se ha estado haciendo en la aplicación de los principios básicos de síntesis y preparación de polímeros Inorgánicos.

Se reconoce ahora que la adición de iones inorgánicos en solución acuosa ó amoníaco líquido es un paso creciente a las reacciones de polimerización.

La formación de polímeros inorgánicos o semiinorgánicos por reacciones de sustancias nucleofílicas, ha ganado gran ímpetu en la búsqueda de polímeros de alta temperatura. (15)

La mayoría de los compuestos poliméricos Inorgánicos tienen alta resistencia al calor y a la oxidación y propiedades en cuanto a combinaciones que no

son comunes en polímeros orgánicos.

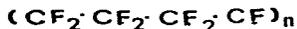
Muchas sustancias comunes Inorgánicas son poliméricas en carácter, por lo que el grado de polimerización es usualmente excesivo. (16)

La meta a lograr, es seleccionar aquellos elementos, que unidos a una estructura polimérica den un material con gran estabilidad térmica y química; - ver grados de limitación de polimerización, solubilidad en diferentes solventes, etc.

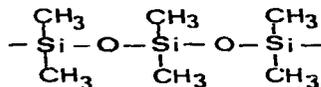
Se les puede clasificar como :

- (1) Homoátomos
- (2) Heteroátomos

(1)



(2)



En general como se sabe, los polímeros - están divididos en dos grupos importantes; uno en - -

comparación a la estructura de unidades repetidas dentro de los polímeros, y otro con la estructura correspondiente al monómero del que se derivó.

Estas dos divisiones son:

1. Polimerización por adición.
2. Polimerización por condensación.

1. Son aquellos en que la fórmula molecular de cada una de las unidades que se repiten es idéntica a aquella del monómero, y el P. M. del polímero es una simple suma de los P. M. 'S de todos los monómeros combinados en la cadena.

2. Son aquellos en que las unidades que se repiten contienen menos átomos que el monómero y necesariamente, el P. M. del polímero es menor que la suma de los P. M. 'S de todos los monómeros originales que se combinan para tomar la cadena del polímero.

Químicamente, un polímero con una estructura molecular particular y análisis elemental, puede ser preparado por cualquiera de estos métodos; pero las propiedades físicas del polímero casi siempre dependerán de la ruta escogida; porque el P. M. de los polímeros obtenidos diferirá considerablemente, de acuerdo a las rutas.

El P. M. de polimerización por adición >
P. M. del polimerización por condensación. (15)

POLIMERIZACION

FASE GASEOSA.

Este término se refiere a las reacciones de polímeros iniciados con vapores de monómeros, generalmente por proceso fotoquímico. Polímeros de gran peso molecular no son volátiles, las partículas se forman muy rápidamente y la porción mayor de la polimerización ocurre en estado condensado. Esta polimerización por fase gaseosa es muy similar en mecanismo de los polímeros por emulsión y precipitación, porque

las partículas del polímero en la nube gaseosa puede contener solamente un radical creciente y monómeros-difusos dentro de la partícula de la fase gaseosa.

La velocidad de polimerización en ésta es frecuentemente controlada por la velocidad de absorción del monómero de la fase gaseosa, un incremento en la temperatura de reacción podrá causar un decremento en la velocidad de reacción, Esto es, el sistema puede mostrar un aparente Energía de activación negativa.

DEGRADACION POR ENERGIA RADIANTE DE POLIMERIZACION.

Esta degradación se puede dividir en:

1. Degradación por radiación U. V., Fotolisis.
2. Degradación por Alta Energía de radiación, radiólisis X-Rayo γ Rayo.

Ahora bien, las reacciones que se llevan a cabo -

por degradación de luz U.V. involucran o dan lugar a Energía de absorción en unidades discretas por grupos específicos funcionales o cromóforos en las moléculas; a la vez la luz U.V. solo excitará un electrón con un grupo funcional específico a un estado energético mayor .

Las cantidades de transferencia de energía son diferentes de acuerdo a los varios tipos de radiación. El U. V. imparte energía en un intervalo de $10^2 - 10^3$ Kcal/mol (15).

Ya que se trata de lograr un producto nuevo a partir del gas NSF_3 , mediante un proceso de radiación U. V., siendo éste una polimerización fotoquímica y ya que el N, S y F corresponden respectivamente en la tabla periódica a la V, VI, y VII familia:

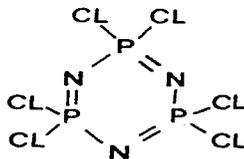
<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>
N	O	F
P	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Te	I
Bi	Po	

se revisarán los polímeros formados, ya sea por POCl_3 o PNCl_2 ; y viendo sus propiedades físicas -- dentro de sus propiedades de polimerización, se podrá deducir más o menos, gracias a ellas, el comportamiento, las propiedades estructurales de polimerización, etc, de lo que resultaría al pasar el gas NSF_3 por la lámpara de U.V.

La introducción del N_2 a estructuras poliméricas abre un amplio campo de posibilidades. El compuesto más común de este tipo es el cloruro de fosfonitrilo $(\text{PNCl}_2)_n$ y sus derivados. Cuando el PCl_5 se calienta con pequeño exceso de NH_4Cl en reflujo con tetracloroetano, se obtiene una mezcla de un aceite y cristales. Estos se podrán separar y -

Los P. M.'s podrán ser identificados a los correspondientes valores de "n" desde 3 hasta 6. Una parte del producto tiene un P. M. muy alto.

La estructura que se observó mediante crystalografía por Rayos X fue:



Estos enlaces con carácter de doble ligadura, sugieren una analogía con sistemas aromáticos. - Cada átomo de N₂ en el anillo, tiene un par de electrones, mientras que el átomo de P tiene vacíos los orbitales "d".

Existen variantes dentro de esta molécula - haciendo cambios de halógenos como Br₂ y F₂, inclusive están sustituidas por grupos OH, alquilo, etc. - pero no se han reportado muchas aplicaciones de éstas.

Aún así, los haluros de fosforonitrilo son -
suficientemente reactivos a una variedad de agentes -
que permiten extender derivados de polímeros.

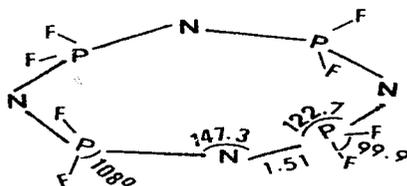
Los fluoruros de fosfonitrilos (PNF₂) son -
buenos modelos para estudiar las relaciones entre la-
estructura del polímero y sus propiedades.

Se puede dar lugar a polímeros cíclicos o
lineales.

Ya que los cloruros de fosfonitrilo son dia-
magnéticos, estos electrones deben estar apareados. -
En casos extremos, pueden ser o enteramente iónicos
o enteramente covalentes. Si ambos electrones están -
apareados en el átomo de N₂, el estado electrostático-
co puede ser representado por $\overset{+}{P} \overset{-}{N}$ en acuerdo a sus
relativas electronegatividades.

Ahora bien, tanto el I. R. como el Raman,
muestran que las moléculas trímeras de fluor presen-
tan una estructura aromática.

Ejemplo:



La resistencia a alta temperatura obedece - a que existen algunos grados de deslocalización electrónica ; en el esqueleto de la estructura.

Los altos polímeros de fluoruro de fosfonitrilo son flexibles a bajas temperaturas. (16)

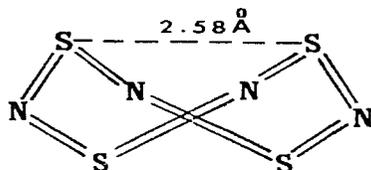
AZUFRE

En cuanto a compuestos de azufre, los orbitales "d" ocasionalmente dan cabida al número 6 de coordinación, Ej. SF_6 . La gran energía de los orbitales "d" en los enlaces de estructura σ , es estabilizada por la gran electronegatividad de los ligandos.

El S elemental, por sí mismo, es una sus

tancia polimérica que ocurre en diferentes formas con diferentes grados de polimerización.

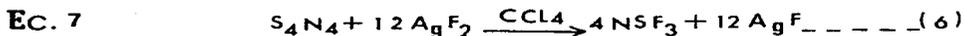
Una molécula que se conoce desde mucho tiempo es - la S_4N_4



Esta es fácil de abrir a $300^\circ C$ y en vacío se forma S_2N_2 . Hay polimerización $(SN)_n$. Este producto es semi-conductor, indicando cierta deslocalización de electrones π en la cadena. (16)

Antes de empezar con la parte experimental, se toma nota de las diferentes reacciones que dan lugar a la formación del gas NSF_3 y también de las propiedades de cada una de las sustancias que la componen.

Las reacciones encontradas que dan lugar a la formación de NSF_3 son:



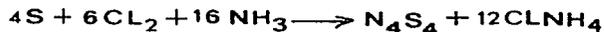
Dadas las condiciones del laboratorio y técnicas sumamente elaboradas, se optó por escoger aquella reacción en donde interviniera el S_4N_4 con AgF_2 o CoF_3 en CCl_4 . El S_4N_4 se puede obtener mediante la preparación previa del Cl_2S_2 (4) siendo la reacción de obtención la siguiente:

Ec. 9



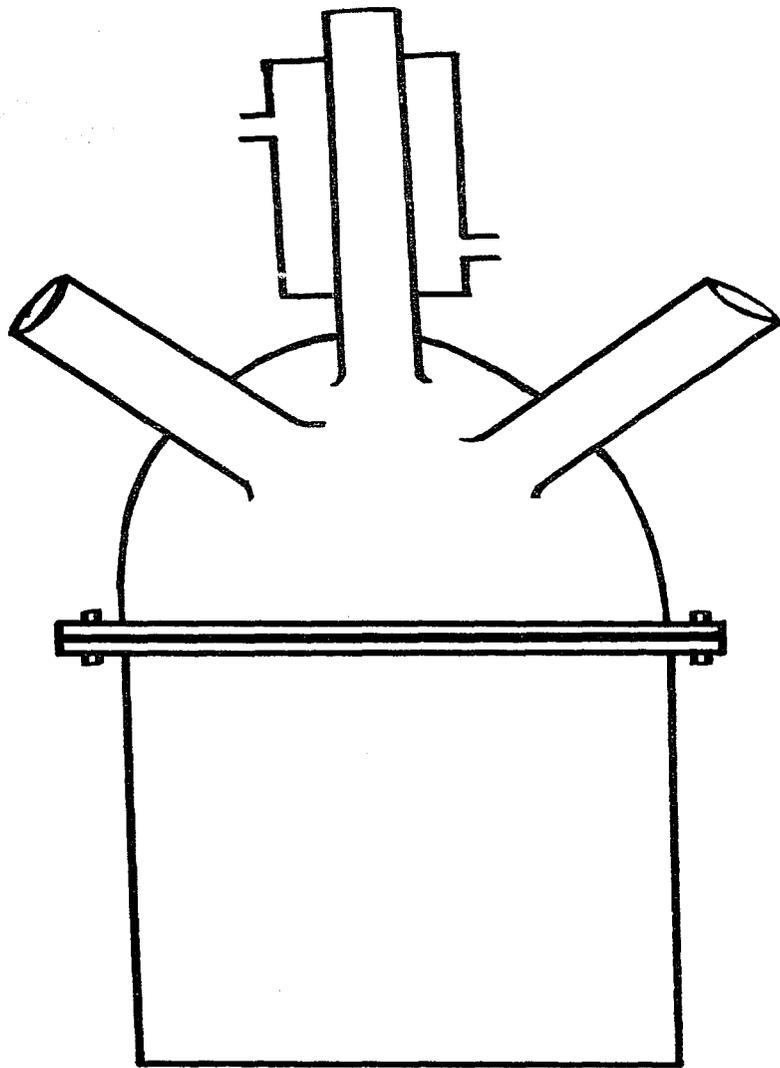
Preparado ya ésta, la técnica para la formación del tetrámero S_4N_4 no encontraba dificultad alguna (4). La reacción es la siguiente:

Ec. 10



Como se ve, para llegar al resultado final, es necesario la obtención sistemática de los dos productos anteriores y el uso inmediato de ellos, ya que el S_2Cl_2 se descompone con el tiempo.

Hay necesidad de la fabricación de un reactor de cobre con reflujo, con dos bocas en la boveé--da. Esto es para evitar que el fluor ataque cualquier aparato de vidrio que se use.



REACTOR DE COBRE

A continuación, se arma el aparato adecuado para trabajar con vacío y evitar fugas. La lámpara Ultravioleta que se usa es naturalmente de cuarzo.

Se utiliza un método de preparación del NSF_3 (5) haciendo algunas variaciones: una, la continuidad de la corriente de N_2 y otra, los baños de las trampas utilizadas. Sabiendo que nuestro gas viene acompañado de una mezcla de gases, se buscan los correspondientes puntos de fusión y de ebullición (8) (9) y se determina que el baño apropiado a usar es el de aire líquido, pues conserva una temperatura de -170°C a -180°C , muy superior a los puntos de ebullición de la mezcla de los gases.

	<u>P. F.</u>	<u>P. E.</u>
SO_2	- 72. 7°C	- 10. 0°C
SOF_2	-110. 0°C	- 43. 7°C
SO_2F_2	- 136. 4°C	- 55. 4°C
CCl_3F	volatil	volatil
NSF_3	- 72. 2°C	- 27. 0°C

TABLA DE BAÑOS PARA TEMPERATURA

<u>BAÑOS</u>	<u>TEMPERATURA</u>
1. Hielo	0° C
2. Hielo + sal	0° C a -25°C
3. Hielo seco + alcohol o Acetona o Etanol	-10° C a - 78°C
4. Aire líquido	-170° C a - 180°C
5. CCl ₄ + Slush	-22.8° C
6. Clorobenceno Slush	-45.2° C
7. Cloroformo Slush	-63.5° C
8. Baño de Hielo seco	-78.5° C
9. Acetato de Etilo Slush	-83.5° C
10. Tolueno Slush	-95° C
11. CS ₂ Slush	-111.5° C
12. Metil Ciclohexano Slush	-126.3°C
13. N-Pentano Slush	-130° C
14. iso-Pentano Slush	-160° C
15. Oxígeno líquido	-183° C
16. Hidrógeno líquido	-196° C

Hielo seco se usa para sustancias cuyo P.E. 100°C

N₂ se usa para sustancias cuyo P.E. 110°C

PARTE EXPERIMENTAL

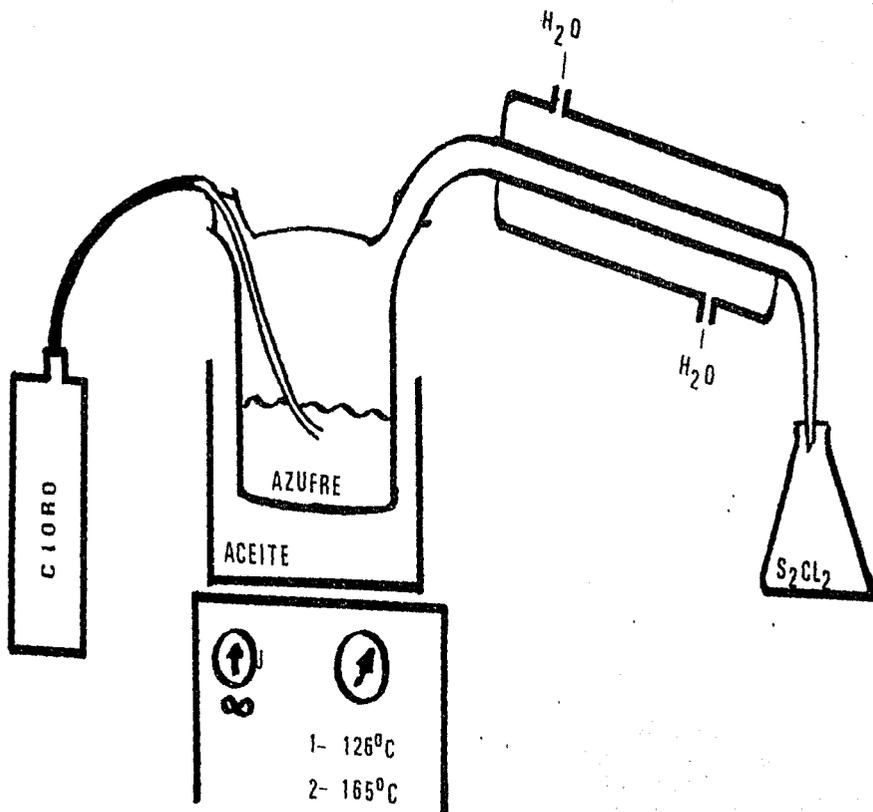
OBTENCION DE $S_2 Cl_2$ (DICLORURO DE DIAZUFRE O CLORURO DE AZUFRE)

En un tubo de dos bocas, se pone azufre en un baño de aceite, se calienta hasta que se disuelve totalmente. Después, mediante agitación se le burbujea cloro, colocando de antemano en la otra boca del matraz, un refrigerante.

Para calcular la temperatura a que debe estar disuelto el azufre, se toma en consideración, la temperatura de mínima viscosidad de éste o sea: 10.95 dándonos una temperatura total de 125.0°C, tiempo en que se empieza a burbujear el cloro. Se va aumentando la temperatura hasta 165°C, tiempo en que se observa una destilación continua.

Finalmente se obtiene un líquido color naranja rojizo, de olor picante, notándose al cabo de días, un cambio de color a rojo vino oscuro (4)

OBTENCION DE S_2Cl_2



Como segunda síntesis y utilizando naturalmente el compuesto anterior, o sea el Cl_2S_2 , se prepara el tetrámero de fórmula S_4N_4 . (TETRANITRURO DE TETRAAZUFRE O SULFURO DE NITROGENO).

En un matraz de tres bocas en el cual se pone benceno destilado en baño de hielo seco y controlando la temperatura entre $+10^\circ\text{C}$ y $+20^\circ\text{C}$, se deja gotear lentamente el Cl_2S_2 puesto de antemano en un aparato especial que lo mantiene a una temperatura de -20°C mediante hielo seco. Después se procede a una fuerte agitación acompañada de una corriente de N_2 y otra de gas amoníaco durante tres horas. Los gases salen a una trampa en donde se atrapa y se deposita el ClNH_4 arrastrado. En seguida de la trampa, se pone un matraz con benceno destilado, el cual sirve para obtener el S_4N_4 que es muy volátil.

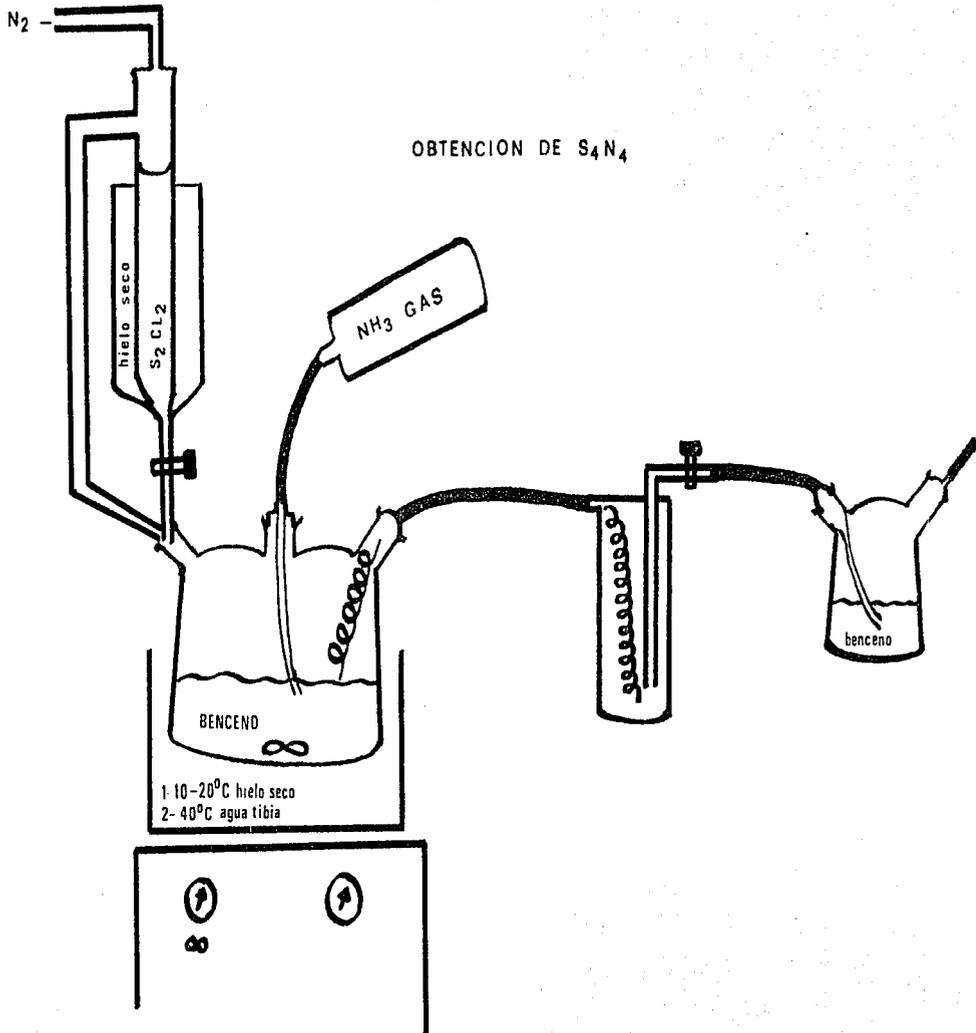
Terminada la adición de la solución S_2Cl_2 se deja una hora y media solamente a corriente de -

amoníaco y se deja subir la temperatura lentamente, hasta $+40^{\circ}\text{C}$, después de eso, se ve que en el matraz hay un sólido de color café oscuro, el cual se va aclarando poco a poco al paso del NH_3 hasta llegar a tomar un color amarillo verdoso. Finalmente se filtra el precipitado y se seca al vacío. La reacción es muy exotérmica.

Pra usos posteriores, el S_4N_4 se mete al refrigerador inyectándole N_2 y cerrándolo perfectamente.

El tetrámero obtenido, es una sustancia sólida, estable a la temperatura ambiente, pero explota con violencia al golpearla. Por acción del calor, el N_4S_4 toma color rojo.

El punto de fusión obtenido, fue de 182°C y empezó a sublimar antes del punto. Su densidad fue de 2.22. (4)



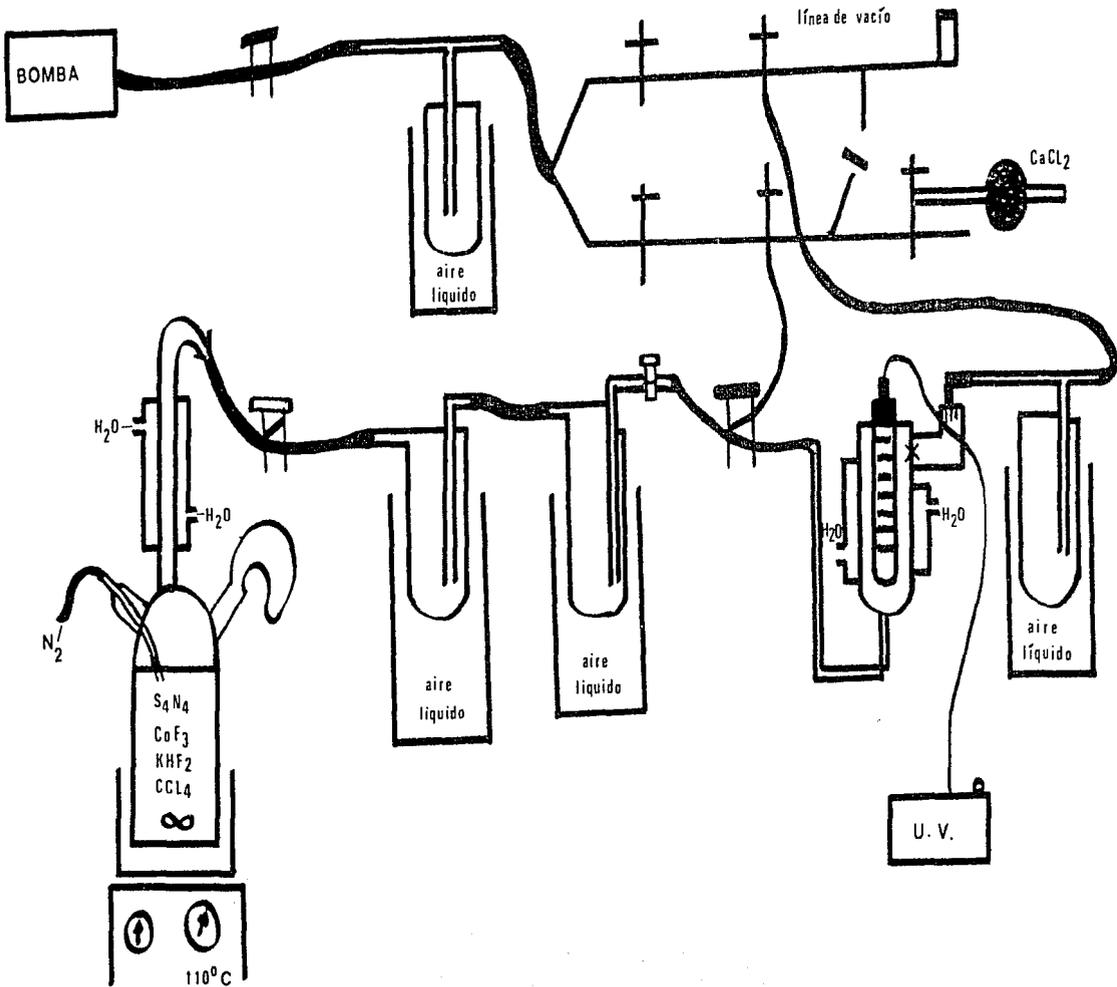
Como último paso de esta serie de síntesis obtenidas progresivamente y con el fin de lograr el gas NSF_3 , para después hacerlo pasar por la lámpara de U.V., se arma el siguiente aparato:

Un reactor de reflujo hecho de cobre con dos bocas en la bóveda, como ya se mencionó anteriormente, y el cual antes de ser usado se fluorina con una solución de NaF y agua, dejándolo hervir durante un día, añadiéndole de cuando en cuando HCl concentrado. Una vez en las condiciones deseadas, se procede a iniciar el experimento:

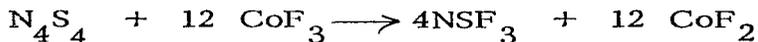
Se vierten 500 ml. de CCl_4 , 3 grs, de S_4N_4 y dos cantidades de KHF_2 en baño de aceite con corriente de N_2 y se deja reflujar hasta que la temperatura es de 90°C , al cabo de esto, se vierten 22 grs de CoF_3 , dejando subir la temperatura hasta 100°C - 110°C durante 3 horas. El reactor está conectado a dos trampas con baño de aire líquido, en las

cuales quedan atrapados los gases: SO_2 , SOF_2 , - - -
 CCl_3F , SiF_4 y nuestro gas NSF_3 (5).

Al cabo de las tres horas de reflujo, se conecta la corriente a la lámpara U. V. se continúa la temperatura, la corriente de nitrógeno y se quita el aire líquido de las trampas. A una tercer trampa, colocada después de la lámpara U. V. se le pone un baño de aire líquido y se continúa la reacción 2 horas más.



ESTEQUIOMETRIA:



En relación a 1 mol de N_4S_4 son 12 Moles de CoF_3 y tomando en cuenta que cada cobalto suelta un fluor, se hacen las siguientes operaciones estequiométricas:

$$\text{P. M. } \quad \text{S}_4\text{N}_4 = 184.0$$

$$\text{P. M. } \quad \text{CoF}_3 = 116.0$$

Tomando como base 3 grs de S_4N_4 :

$$1 \text{ S}_4\text{N}_4 \quad \text{---} \quad 12 \text{ CoF}_3$$

$$1 \text{ mol} \times 184 \text{ gr/mol} \quad \text{---} \quad 116 \text{ gr/mol} \times 12 \text{ mol}$$

$$3 \text{ gr} \quad \text{---} \quad x$$

∴

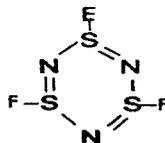
$$X = 22 \text{ gr de CoF}_3$$

CONCLUSIONES

Como producto de la reacción se obtuvo un líquido amarillento oloroso en el seno del cual se desarrollaron unos cristales del mismo color, suponiendo que en esta masa, la parte líquida era solvente arrastrado de la primera parte de la reacción ó sea CCl_4 , se procedió a evaporarlo al vacío deteniéndolo en una trampa, sorprendentemente en el líquido que se recuperó en la trampa cristalizó un sólido blanco el cual fue separado por filtración y el líquido al ser identificado resultó ser, como se esperaba, CCl_4 . En el residuo de la evaporación quedó una parte cristalina y una parte líquida que fue imposible evaporar, la cual se separó del sólido también por filtración.

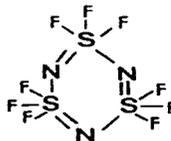
1a. FRACCION:

Se hizo la identificación de los cristales que quedaron en la trampa sin irradiar, obteniéndose un p.f de 98-99° C. Suponiendo una estructura de fluoración se comprobó ésta con bibliografía (24) Schroder H. and O. Alemser Z. Amorg. Allg. Chemie 298, 78 - - (1959)



2a. FRACCION:

A continuación se identificó una parte de la irradiada, que sí se pudo evaporar determinandole azufre y fluor. Se obtuvo un P. M. de 309 por Avogadro y por lo tanto se determinaron porcentajes de azufre y fluor (25). Con el P. M. de 309 se procedió a una estructura:



Siendo esta también probablemente aromática y no polar.

3a. FRACCION:

En seguida se analizó la fracción líquida que no se evaporó, un líquido muy espeso, color café de olor penetrante. Por criscopeña se obtuvo un P. M. >> - 10 000. Se analizó azufre y fluor (25). Este líquido es soluble en solventes orgánicos. Se le asignó la estructura siguiente:



o sea un polímero lineal. Por G.P.C. se obtuvo - - 28 000 P.M.

4a. FRACCION.

Por último se analizaron los cristales blancos insolubles, estables a la humedad y a la atmósfera y con un ph ácido, descomponiéndose a 260°C.

Por la cantidad de azufre obtenida se puede

suponer que es un compuesto con composición similar a los anteriores, probablemente un polímero. No se -
tuvieron datos para asignarle estructura.

	P. Fusión (°C)	Peso Molecular		S		F	
		calc.	enc.	calc.	enc.	calc.	enc.
1a. FRACCION	98-99	103.0	102.7	49.3	49.0	29.3	30.0
2a. FRACCION		309.0	308.9	30.0	29.8	53.5	53.0
3a. FRACCION			10.000	31.0	31.8	55.2	54.8
4a. FRACCION	desc. 260			31.5	30.0	50.2	50.9

BIBLIOGRAFIA

1. Glemser O. Neuere Untersuchungen Uber Schwefel-Stickstoff-Halogen Verbindungen Angewandte - - Chemie, 75, 697 (1963).
2. Glemser O. und Richtert H. Z. fuer Anorg. -- Allg. Chemie 307: 313-327 (1961).
3. Richtert H. und Glemser O. Z. Anorg. Allg. -- Chem. 307: 328-344 (1961).
4. Brauer Handbook of Preparative Inorganic Academic Press.
5. Kirchhoff W. H. und Wilson Jr. E. P. J. Amer. Chem. Soc. 84 - 334 (1962).
6. Glemser O., Meyer H. und Haas A. Chem. -- Berichte 97: 1704 (1962).
7. Glemser O., und Bierman U. Gottingen 1968 - Acyclische Schwefel - Stickstoff-Verbindungen Nr. 5 (1968).
8. Durrant J. & Durrant B. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry Longmans, London 1962.
9. Emmelus. The Chemistry of Flourine and its - Compounds. Academy Press, N. Y.

10. William L. Jolly. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Prentice Hall, N. J. 1970.
11. H. Lux. Anorganisch-Chemische Experimentier Kunst. Johann Bath Leipzig. 1970.
12. Kazuo Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. J. Wiley-Interscience science. 1970.
13. H. Mink. Technisches Fach woerterbuch Deutsch Centro Press, S.L. Madrid. 1970.
14. Edwin M. Larsen. Transitional Elements W.A. Benjamin Inc. N. Y. 1965.
15. Robert W. Lenz. Organic Chemistry of Synthetic High Polimer. Interscience Publishes 1967.
16. M. F. Lappert and G. J. Leigh. Developments - in Inorganic Polymer Chemistry. Elsevier 1962.
17. S. Maron and C. Prutton. Principles of Physical Chemistry. 4ed. Mac Millan Co. 1965.
18. P. Ander and A. Sonnessa. Principles of Chemistry. Mac Millan. 1965.
19. G. Barrow. Physical Chemistry. McGraw Hill. 1961.
20. Ellis And Wells. The Chemicalation of U.V. - Rays. Heyroth. 1941.
21. Ionel Haiduc. The Chemistry of Inorganic Systems. Wiley - Interscience Part 1. 1970