

# Estudio electroquímico de disulfuro de tetrametiltiuramo y dimetilditiocarbamato de cobre (II)

José Ángel Elizondo Alvarado,\* Leonor M. Blanco Jerez,\* Boris I. Kharisov\*

El estudio de los disulfuros de tetraalquiltiuramo ( $R_2NCS_2$ )<sub>2</sub> es muy importante y de particular interés, debido a su actividad biológica, la cual les permite ser utilizados como fungicidas, aceleradores de la vulcanización del caucho, agentes terapéuticos contra el alcoholismo<sup>1-4</sup> y, muy recientemente, como agentes de prevención de virus como el VIH.<sup>5</sup>

El rompimiento reductivo del enlace S-S permite la síntesis de compuestos de coordinación con metales de transición en estado de oxidación alto, cuya estabilidad es considerable. La posibilidad de formar este tipo de compuestos se atribuye a la capacidad que tiene el ligando (figura 1), para deslocalizar la carga positiva que introduce el metal.<sup>4,6,7</sup> El rompimiento de este enlace S-S se puede lograr por el método de síntesis directa.

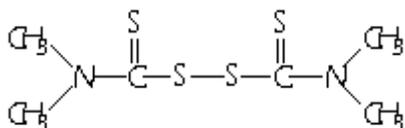


Fig. 1. Estructura del disulfuro de tetrametiltiuramo.

## Antecedentes

El dimetilditiocarbamato de cobre(II) (DDCC) mostrado en la figura 2, se obtiene de la reacción entre el disulfuro de tetrametiltiuramo (TMU) y el cobre elemental y ha sido posible obtenerlo mediante el método de síntesis directa, el cual fue utilizado por Gerdes en 1882 y por Schillard en 1906, para más tarde lograr un mayor desarrollo gracias a los trabajos, en 1906, de L. A. Chugaev, en Rusia, y recientemente con los trabajos de Lehmkuhl en Alemania,

Tuck en Canadá y Garnovskii en Rusia.<sup>8-20</sup> Este método de síntesis es el más confiable para obtener compuestos organometálicos y de coordinación, a partir de metales con estado de valencia cero; además, presenta otras ventajas como el hecho de llevar a cabo la reacción en condiciones suaves, el poder extraer el producto con facilidad del resto de la disolución, el obtener rendimientos mayores y la variante de utilizar un metal en estado de valencia cero como materia prima que, por lo general, tiene un costo menor que algún compuesto del mismo metal.<sup>6</sup>

Tuck fue el primero en usar el método de síntesis directa para disolver electroquímicamente al cobre y a otros metales en disoluciones no acuosas (acetona y acetonitrilo) de TMU.<sup>21</sup>

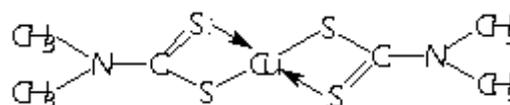


Fig. 2. Estructura del dimetilditiocarbamato de cobre (II).

Las estructuras cristalinas de distintos compuestos de coordinación de ditiocarbamatos y sus derivados han sido estudiadas recientemente por distintos autores que han puesto particular importancia en propiedades espectroscópicas y cristalográficas;<sup>4,22-34</sup> estas determinaciones se han realizado mediante difracción de rayos X, principalmente.

Entre otros estudios se encuentran los relacionados con el comportamiento termodinámico de los

\* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., AP 18-F, CP 66450, México.

alquilditiocarbamatos, especialmente sobre las entalpías de formación de algunos dimetilditiocarbamatos de níquel(II), níquel(III), hierro(III) y cobre(II).<sup>36-38</sup>

Además, se han llevado a cabo investigaciones en el campo de la síntesis directa de ditiocarbamatos, particularmente en la síntesis del DDCC, usando tratamiento ultrasónico para estudiar el comportamiento de la reacción en este tipo de sistema. La principal ventaja al hacer uso de ultrasonido, en la síntesis del DDCC, es que se puede eliminar la película del complejo que se queda adherida en la superficie del electrodo sacrificial de cobre, lo cual permite que se lleve a cabo una reacción más completa y de forma continua.<sup>35</sup>

En general, los complejos de metales de transición con dialquilditiocarbamatos han sido intensamente estudiados y revisados; entre estas publicaciones se encuentran las revisiones de Larin sobre los estudios de complejos de níquel con tioligandos, en la cual describe la determinación de propiedades magnéticas de los complejos,<sup>39</sup> el reporte de Sharma *et al.* sobre complejos de ditiocarbamatos heterocíclicos con estaño(IV),<sup>40</sup> y las revisiones de Luis I. Victoriano sobre ditiocarbamatos de cobre y hierro.<sup>4</sup>

Sin embargo, debido a la poca información existente sobre las propiedades electroquímicas de este tipo de compuestos, es necesario realizar un estudio más extenso y profundo sobre éstas. Con este propósito, se utilizaron técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y lineal (LSV), las cuales son una herramienta importante para el estudio de los mecanismos y de las velocidades de procesos de oxidación-reducción, en particular para sistemas orgánicos y compuestos de coordinación. En general, las técnicas voltamperométricas consisten en medir la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración. La voltamperometría es utilizada, actualmente, para realizar estudios de procesos de oxidación y reducción en diversos medios, además de ser una técnica con la que se pueden analizar mecanismos de transferencia de electrones en sistemas electródicos.

## Experimentación

### A) Electrosíntesis del complejo de Cu

El sistema utilizado para realizar el estudio, tanto del ligando TMU como del complejo DDCC, fue: ace-

tonitrilo (Fisher), como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) (Sigma), como electrolito soporte. El acetonitrilo se empleó como fue suministrado, mientras que el PTBA se secó en estufa y se guardó en un desecador con  $\text{CaCl}_2$ . El TMU (Sigma) se empleó sin tratamiento de purificación extra.

El DDCC se sintetizó mediante el método de electrosíntesis directa, a partir de cobre elemental y de TMU. El procedimiento fue el siguiente:

Se disolvió 1 g ( $4.16 \times 10^{-3}$  moles) de TMU en 50 mL de acetonitrilo y como electrolito soporte se añadieron 0.02 g ( $5.85 \times 10^{-5}$  moles) de PTBA.

Se utilizó una placa de cobre como ánodo sacrificial, se aplicó al sistema una corriente de 30 mA durante un tiempo de 30 min, obteniéndose un precipitado que se filtró, se lavó con acetonitrilo y posteriormente se caracterizó mediante análisis elemental e infrarrojo.

### B) Estudio electroquímico

Se utilizó una celda electroquímica modelo MF-1052 (marca BAS); como electrodo de trabajo, se usó uno de platino modelo MF-2013 (BAS) (área de 0.07  $\text{cm}^2$ , pulido con alúmina, entre cada barrido, hasta obtener un acabado espejo y enjuagado en metanol absoluto), y como contraelectrodo se dispuso de un alambre de platino. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  modelo MF-2062 (BAS).

El equipo utilizado para determinar el potencial de reposo de las disoluciones fue un galvanostato BAS modelo L-G50 y para realizar las voltamperometrías se usó un Potenciostato BAS modelo CV-50W.

El electrodo de referencia se llenó con una disolución (0.01 M en  $\text{AgNO}_3$ , 0.1 M en PTBA)/ acetonitrilo.

El estudio voltamperométrico se efectuó en PTBA 0.1 M en todos los casos; las disoluciones de TMU de estudio fueron 0.3, 1, 3 y 10 mM y, debido a la baja solubilidad del complejo de cobre en acetonitrilo, se empleó en este caso una única concentración de 0.3 mM. En la figura 3 se representa esquemáticamente el equipo de trabajo.

## Discusión de resultados

### A) Electrosíntesis del complejo de cobre

La electrólisis con ánodo sacrificial de cobre, de la solución en acetonitrilo del ligando de estudio, con-

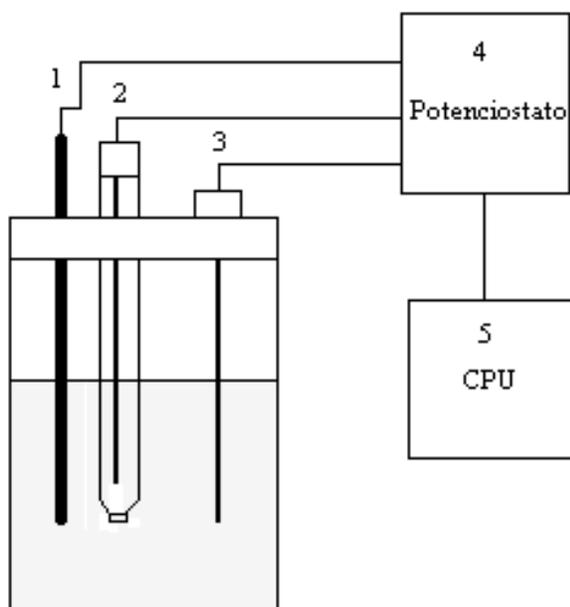


Fig. 3. Equipo utilizado para el estudio electroquímico 1: Platino; 2: Ag/AgNO<sub>3</sub>; 3: Platino; 4: Potenciostato; 5: Computadora.

dujo, después de 30 minutos, a un polvo poco soluble en acetonitrilo. Los resultados del análisis elemental, en términos de la masa de Cu disuelta electroquímicamente y algunas de sus propiedades, se reportan en la tabla 1.

De acuerdo con los datos del análisis elemental y

Tabla I. Resultados obtenidos en la electrosíntesis del complejo				
Núm de experimento	Color	P.F. (°C)	Cu(e/c) (g)	mCu <sub>dis</sub> /mCu <sub>inc</sub> (x100%)
1	Negro	320	13.62/14.11	5.3
2	Negro	327	13.38/13.81	4.5
3	Negro	323	13.70/14.11	6.4
4	Negro	327	13.29/13.81	8.1

e: experimental; c: calculado.

los espectros IR, no se observó en los compuestos formados la presencia de acetonitrilo. Los espectros IR para el complejo revelan bandas de absorción en las siguientes frecuencias:  $\nu(\text{C-N})$  1530-1525 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=S})$  1251, 1150 y 1049 cm<sup>-1</sup> y  $\nu(\text{Cu-S})$  315 cm<sup>-1</sup> las cuales son típicas de los derivados dicarbamatos de cobre(II).

#### B) Comportamiento electroquímico del ligando

y su compuesto de coordinación con Cu(II)

En la figura 4 se presentan los voltamperogramas lineales del sistema electrorolito soporte (PTBA, 0.1 M)-disolvente (acetonitrilo) de estudio, con dos conductores electrónicos de Pt, obtenidos a diferentes velocidades de barrido. (Todos los potenciales de electrodo se reportan con relación al electrodo de Ag/AgNO<sub>3</sub> en AN).

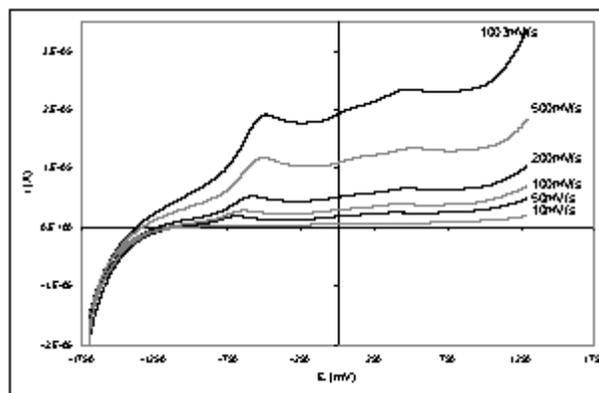


Fig. 4. Voltamperogramas lineales para el electrodo: Pt/PTBA-AN a diferentes velocidades de barrido; T: 23°C, pH: 4.5.

electroactividad del sistema de referencia y seleccionar el intervalo de potenciales para el estudio electroquímico del ligando y de su complejo con Cu(II) en este sistema. Tal y como se observa, tienen lugar de manera clara dos procesos de oxidación, el primero cercano al valor de -0.475 V y el último aproximadamente a +1.4 V; éstos evidencian la posible participación en la reacción

electródica de especies ajenas a la de interés, en nuestro caso el ligando y el complejo con Cu(II) correspondiente, si se trabaja en un intervalo de potenciales que comprenda los de referencia. De acuerdo con este resultado se decidió explorar el comportamiento electroquímico de las especies de interés en el intervalo de potenciales de -700 a +1300 mV.

Para caracterizar la electroactividad del ligando

se obtuvo el voltamperograma lineal a diferentes velocidades de barrido del sistema electrolito soporte-disolvente-TMU, en el intervalo de 0 a +1300 mV. Los resultados se muestran en la figura 5. Como puede observarse, el sistema presenta un pico de oxidación alrededor de +400 mV a partir de 50 mV/s; este valor de potencial no corresponde con ninguno de los dos encontrados en los voltamperogramas del sistema disolvente-electrolito soporte, por lo que se puede atribuir a un proceso de oxidación del ligando TMU. Una observación adicional, es el hecho de que el proceso no es reversible, porque, como se evidencia de la figura, el pico no sólo se incrementa en amplitud, sino que se desplaza a potenciales más positivos con la velocidad de barrido  $v$ .

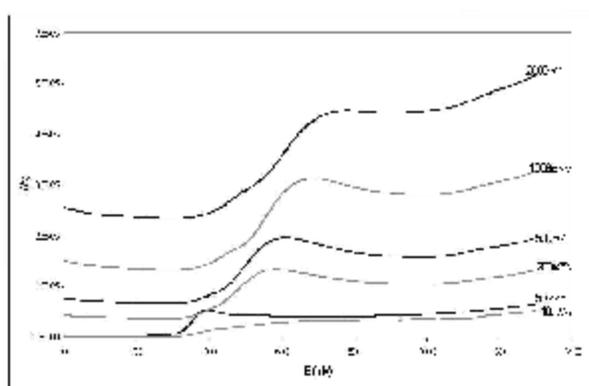


Fig. 5. Voltamperogramas lineales para el electrodo: Pt/TMU-PTBA-AN a diferentes velocidades de barrido; T: 23°C; pH: 4.7.

como se predice en la ecuación de Randles-Ševak (1) para un proceso irreversible,

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{3/2} A D_0^{1/2} C^0 v^{1/2}, \quad (1)$$

muestra que la oxidación de este ligando está controlada por la difusión a la superficie del electrodo a esta concentración (figura 6).

La confirmación de la irreversibilidad del proceso de oxidación, del TMU en el medio, se efectuó mediante la aplicación de la técnica de voltamperometría cíclica. En la figura 7 se aprecia la gran separación de los picos de oxidación y reducción detectados y la ausencia del par redox identificable en los procesos reversibles.

La figura de referencia también muestra la influencia de la concentración del ligando sobre la veloci-

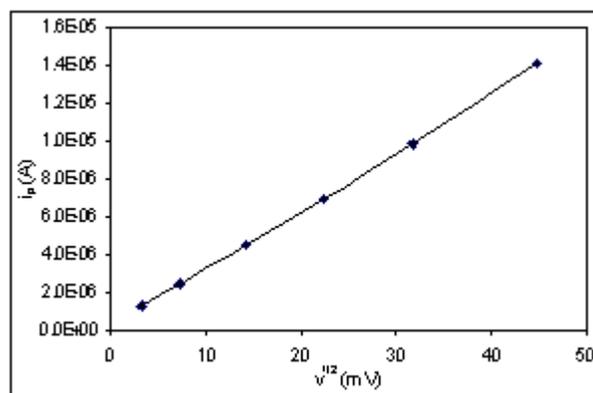


Fig. 6. Influencia de la velocidad de barrido en  $i_p$  para el electrodo: Pt/TMU-PTBA-AN; T: 23°C; pH: 6.2

dad del proceso electródico a la velocidad de barrido de potencial seleccionada de 1 V/s. A dicha velocidad, la corriente de pico para el TMU fue proporcional a su concentración en el intervalo de 0.3 mM a 10 mM, esto es evidencia de que los productos de oxidación del ligando no alteran la superficie electródica.

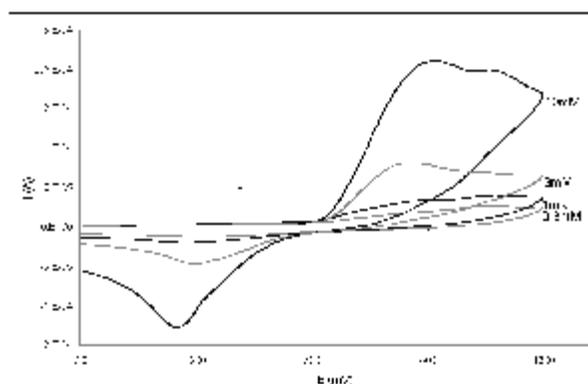


Fig. 7. Voltamperometría cíclica del electrodo: Pt/TMU-PTBA-AN a 1 V/s para diferentes concentraciones del ligando; T: 23°C; pH: 4.7.

de TMU con Cu(II) (DDCC), se muestra en los voltamperogramas cíclicos de la figura 8 y los valores de los parámetros fundamentales en la tabla 2.

El análisis de la figura 8 y de la tabla 2 revela la presencia de un par redox, cuyos potenciales de pico son cercanos y no dependen de la velocidad de barrido. Por otra parte, la razón entre las magnitudes de las corrientes de barridos inverso y directo, se ve afectada por la velocidad de barrido aplicada.

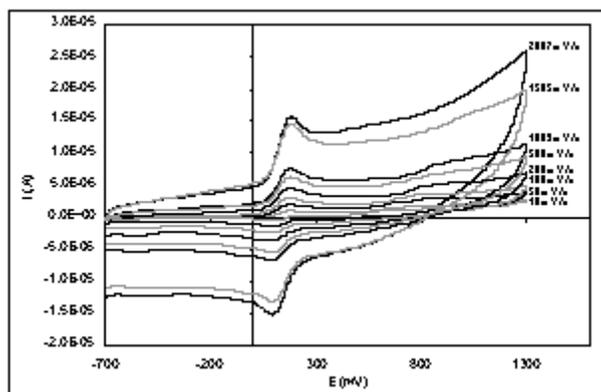


Fig. 8. Voltamperometría cíclica del electrodo: Pt/DDCC (0.3 mM)-PTBA-AN a diferentes velocidades de barrido; T: 23°C; pH: 6.2.

Dicha afectación puede revelarse, incluso, en procesos reversibles. El complejo de TMU-Cu(II) sufre un proceso de oxidación-reducción, en el que cabría esperar la oxidación reversible de Cu(II) a Cu(III)<sup>41</sup> con un potencial formal promedio de 0.136 V, según se reporta en la tabla 2.

El número  $n$  de electrones involucrados en este proceso se calcula de manera aproximada, para un proceso reversible, por la ecuación (2):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \text{ (V) a } 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

De acuerdo con los valores de  $\Delta E_p$  obtenidos en el presente estudio, el cálculo aproximado de  $n$  conduce al valor de 1 en la mayoría de los casos. Si se tiene en cuenta la estructura del ligando y el hecho de que ha sido reportado en algunos trabajos que los ligandos que contienen azufre estabilizan estados de oxidación no comunes de los metales,<sup>7,39</sup> este proceso redox pudiera atribuirse al par Cu(II)-Cu(III).

Finalmente, y con el propósito de evaluar comparativamente el comportamiento electroquímico del ligando y su complejo con Cu(II), se presentan en la figura 9 los dos voltamperogramas cíclicos correspondientes a los dos sistemas obtenidos a 1 V/s.

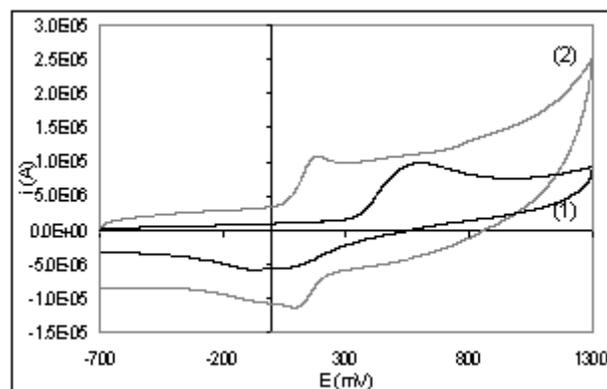


Fig. 9. Voltamperogramas cíclicos correspondientes al ligando (1) y al complejo de éste con Cu(II) (2) a 1 V/s; T: 23°C; pH: 4.7 (para el TMU); pH: 6.2 (para el DDCC).

El análisis de la figura 9 revela la diferencia de comportamiento del TMU y de su complejo con el metal, observándose la presencia del par redox para el complejo y la ausencia de éste en el ligando. Es conveniente señalar que la confirmación de lo anterior debe ser objeto de estudio en el futuro, así como también, con el propósito de determinar los parámetros cinéticos correspondientes a este proceso redox, pudieran aplicarse técnicas de simulación digital, como las que caracterizan el software Digisim diseñado por BAS.

Tabla II. Parámetros fundamentales de los voltamperogramas cíclicos del electrodo Pt/DDCC (0.3 mM)-PTBA-AN; T: 23°C; pH: 6.2

$v$ (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$i_{pa}$ (A)	$i_{pc}$ (A)	$i_{pc}/i_{pa}$	$E^{o'}$ (mV)
10	+174	+100	$+8.08 \times 10^{-07}$	$7.788 \times 10^{-07}$	1.04	137
50	+173	+93	$+1.695 \times 10^{-06}$	$1.135 \times 10^{-06}$	1.49	133
100	+173	+93	$+2.472 \times 10^{-06}$	$2.246 \times 10^{-06}$	1.09	133
200	+171	+99	$+3.263 \times 10^{-06}$	$3.526 \times 10^{-06}$	0.92	135
500	+177	+97	$+5.119 \times 10^{-06}$	$2.674 \times 10^{-06}$	1.92	137
1003	+182	+98	$+7.041 \times 10^{-06}$	$4.243 \times 10^{-06}$	1.67	140
1505	+177	+98	$+8.253 \times 10^{-06}$	$6.065 \times 10^{-06}$	1.37	138
2007	+179	+97	$+1.001 \times 10^{-05}$	$7.417 \times 10^{-06}$	1.35	138

## Conclusiones

Se ha obtenido por electrosíntesis con ánodo sacrificial de Cu un complejo de Cu(II) con TMU en acetonitrilo, para el cual, de acuerdo con los datos de análisis elemental, se estipula la fórmula  $CuL_2$ . Por técnicas de barrido de potencial se ha establecido que, el ligando orgánico sufre un proceso de oxidación irreversible, a diferencia de su complejo con Cu(II), el que experimenta un proceso redox, en el que se intercambia un electrón. Dicho electrón pudiera ser el asociado a la oxidación de Cu(II) a Cu(III) y viceversa, por la acción del azufre contenido en la molécula del TMU. Se comprueba, además, que la especie formada en el proceso de oxidación del complejo es estable durante el tiempo del experimento voltamperométrico.

Los procesos de oxidación, tanto del ligando como el de su complejo con el metal, están controlados por la difusión de cada especie a la superficie electrodo. El aumento de la concentración del ligando en el intervalo de 0.1 - 10 mM provoca un incremento de la corriente faradaica, lo cual puede tomarse como evidencia de la no afectación superficial del electrodo por la presencia de posibles productos de reacción del complejo.

Esta investigación en el futuro debe dirigirse a la profundización, por combinación de las técnicas de barrido de potencial con otras técnicas electroquímicas y espectroscópicas, del mecanismo de formación de Cu(III) y al estudio de la influencia de la naturaleza del disolvente sobre el proceso de oxidación-reducción del complejo Cu(II)-TMU.

## Agradecimientos

Se agradece a PAICYT por el apoyo prestado para la realización de este proyecto de investigación (clave CA362 - 00).

## Resumen

Los disulfuros de tetraalquiltiuramo y sus derivados, dialquilditiocarbamatos, han sido objeto de estudio en las últimas décadas. Estos estudios, sin embargo, se han centrado en sus propiedades espectroscópicas y cristalográficas, siendo muy escasos los reportes de propiedades electroquímicas de estos compuestos. En este trabajo se discute el comportamiento electroquímico del disulfuro de tetrametiltiuramo y del di-

metilditiocarbamato de cobre(II), en medio no acuoso. Se reporta el potencial formal correspondiente al proceso redox que experimenta el complejo dimetilditiocarbamato de cobre (II).

*Palabras clave:* Disulfuro de tetrametiltiuramo, dimetilditiocarbamato de cobre(II), técnicas voltamperométricas, voltamperometría cíclica.

## Abstract

Tetraalkylthiuram disulfides and dialkyldithiocarbamate derivatives, has been studied in the last years; however, the attention is centered around spectroscopy and crystallographic properties. In this work, the electrochemical behavior of tetramethylthiuram disulfides and copper dimethyldithiocarbamate, in acetonitrile are analyzed. The formal potential for the copper dimethyldithiocarbamate is reported.

*Keywords:* Tetramethylthiuram disulfide, copper(II) dimethyldithiocarbamate, voltammetric techniques, cyclic voltammetry.

## Referencias

1. G. D. Thorn, R. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier, Amsterdam (1981).
2. E. J. Butterfield, D. C. Torgeson, *Fungicides*, in: H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, G. T. Seaborg, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York (1991).
3. T. Kitson, *Education in Chemistry* (1985).
4. L. I. Victoriano, *Polyhedron*, 19, pag. 2269 (2000).
5. P. K. Gessner, T. Gessner, *Disulfiram and its metabolite, Diethyldithiocarbamate*, Chapman and Hall, London (1992).
6. A.D. Garnovskii, L.M. Blanco, B.I. Kharisov, D.A. Garnovskii, A.S. Burlov, *J. Coord. Chem.*, 48, pag. 219 (1999).
7. G. Wilkinson (Ed.) *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties*. Vol. 3-5. Pergamon Press: Oxford, New York (1987).
8. A. D. Garvovskii, B. I. Kharisov (Edits.), *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*, Elsevier Science: Lausanne, pag. 244 (1999).

9. A. A. Ggrinberg, *Physical Chemistry of Complex Compounds*, Leningrad: Nauka, pag. 31 (1972).
10. V. A. Konev, V. Yu. Kukushkin, Yu. N. Kukushkin *Zhurn. Neorgan. Khimii*, 31 (6), pag. 1466 (1986).
11. V. Yu. Kukushkin, Yu. N. Kukushkin, *Theory and Practice of Coordination Compounds Synthesis*, Leningrad: Nauka, pag. 127 (1990).
12. B. Szilard, *Z. Electrochem.*, 12 (22), pag. 393 (1906).
13. V. M. Zamyatkina, Yu. N. Kukushkin, A. A. Makarenya, Lev Aleksandrovich Chugaev, Moscow: Nauka (1973).
14. H. Lehemkuhl, *Synthesis*, 7, pag. 377 (1973).
15. D. G. Tuck, *Pure and Appl. Chem.*, 51 (9), pag. 2005 (1979).
16. D. G. Tuck, *Molec. Electroc. Of Inorg., Bioinorganic and Organometallic Compounds*, Klumer Academic, Pub. (1993).
17. N. N. Bogdashev, A. D. Garnovskii, V. P. Grigoriev, O. A. Osipov, *Izv. Severo-Kavkaz. Nauchn. Tsentra Visshei Shkoli. Ser. Est. Nauk (Ruso)*, 2, 28 (1973).
18. O. A. Osipov, N. N. Bogdashev, V. P. Giegoriev, A. D. Garnovskii, *Patente URSS*, No. 401674 (1973).
19. O. A. Osipov, N. N. Bogdashev, V. P. Griegoriev, A. D. Garnovskii, N. M. Gontmajier, *Patente URSS*, No. 485115 (1975).
20. N. N. Bogdashev, A. D. Garnovskii, O. A. Osipov, V. P. Grigoriev, N. M. Gotmajier, *Zh. Obsh. Khimii.*, 46 (3), pag. 675 (1974).
21. C. Geloso, R. Kumar, J. R. Lopez-Grado, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.*, 65, pag. 928 (1987).
22. L. I. Victoriano, X. A. Wolf, H. Cortés, *Polyhedron*, 14, pag. 2581 (1995).
23. L. I. Victoriano, M. T. Garland, A. Vega, *Inorg. Chem.*, 36, pag. 688 (1997).
24. K. Hagen, C. J. Holwill, D.A. Rice, *Inorg. Chem.*, 28, pag. 3239 (1989).
25. I. G. Dance, *Aust. J. Chem.*, 31, pag. 2195 (1978).
26. Bao-Lin Song, Ren-Gen Xiong, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C51, pag. 2258 (1995).
27. Xiao-Ying Huang, Ren-Gen Xiong, Xiao-Zeng You, *Acta Cryst.*, C51, pag. 2261 (1995).
28. Ren-Gen Xiong, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C51, pags. 2263 y 2484 (1995).
29. Jing-Lin Zuo, Ren-Gen Xiong, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C52, pag. 46 (1996).
30. Ren-Gen Xiong, Cai-Ming Lui, Hua-Zhin Li, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C52, pag. 523 (1996).
31. Ren-Gen Xiong, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C52, pag. 521 (1996).
32. Yong-Hai Guo, Yu-Qun Xue, Ren-Gen Xiong, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C52, pag. 523 (1996).
33. Ren-Gen Xiong, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, Xiao-Ying Huang, *Acta Cryst.*, C52, pag. 1157 (1996).
34. S. Andersson, S. Jagner, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 18, pag. 591 (1988).
35. M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. Reis, R. I. M. C. P. Faria, *J. of Chemical Thermodynamics*, 27, pag. 1365 (1995).
36. M. A. V. Ribeiro da Silva, D. A. Rice, *Inorg. Chem.*, 32, pag. 1319 (2000).
37. A. V. Ivanov, P. M. Solozhenkin, V. B. Klyasthtorny, *Doklady. Physical Chemistry*, 319, 1/3 pag. 511 (1991).
38. B. I. Kharisov, L. M. Blanco, M. V. Salinas, A. D. Garnovskii, *J. Coord. Chem.*, 47, pag. 135 (1999).
39. G. M. Larin, *Russ. Khim. Zhurn.* XL(4-5), 74 (1976).
40. J. Sharma, Y. Singh, A. K. Rai, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 112(1-4), pag. 19 (1996).
41. L. V. Shirshova, L. G. Korableva, A. S. Astakhova, I. P. Lavrentiev, and V. I. Ponomarev, *Koord. Khim.*, 16(3), pag. 348 (1990).