

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

AZUFRE CICLICO Y SUS DERIVADOS

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR

OSCAR ARAGON VALDEZ

EN EL ACTO PUBLICO
DE SU DOCTORAMIENTO



SAN SALVADOR, EL SALVADOR, C. A.

ABRIL 1959

547.06
607 a.
050
08-04
21-6.

068533

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10123178

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR:

Dr. Enrique Córdova h.

SECRETARIO GENERAL:

Dr. José Salinas Ariz.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DECANO:

Dr. Francisco Gonzalez Suvillaga

SECRETARIO:

Dr. Antonio Machado.

U N I V E R S I D A D D E E L S A L V A D O R

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

JURADOS QUE PRACTICARON LOS EXAMENES DE
DOCTORAMIENTO PRIVADO

PRIMER EXAMEN DE DOCTORAMIENTO PRIVADO

Presidente: Dr. Raúl Montoya
Primer Vocal: Dr. León Trujillo Ortíz
Segundo Vocal: Dr. Luis Aristides Amaya.

SEGUNDO EXAMEN DE DOCTORAMIENTO PRIVADO

Presidente: Dr. Francisco Hernández Roque
Primer Vocal: Dr. Francisco Gonzalez Suvillaga
Segundo Vocal: Dr. Elías Alvarado.

DOCTORAMIENTO PUBLICO

PRESIDENTE:

Dr. Francisco Gonzalez Suvillaga

PRIMER VOCAL:

Dr. Rafael Arauz

SEGUNDO VOCAL:

Dr. Mario Atilio Herrera

DEDICATORIA

A mis queridos padres:

Eduardo Aragón

Julieta Valdez de Aragón

A mis hermanos:

Eduardo, Carlos, Sonia.

A mi novia:

Aida Coltrinari.

A mi maestro:

Dr. Enrique García Fernández.

A mis Profesores.

A mis amigos y Compañeros.

A Z U F R E C I C L I C O

Y S U S
D E R I V A D O S

- 1o.) El azufre cíclico
Estado Natural.
Preparación.
Propiedades.

- 2o.) Derivados cíclicos Nitrogenados de interés
Químico y Terapéutico.

- 3o.) Preparación de Sulfuro de Nitrógeno S_4N_4
Preparación de la Cicloheptatisina S_7NH
Acción Terapéutica y
Toxicidad de esta última.

- 4o.) Porvenir de estos nuevos compuestos.
Conclusiones.-

AZUFRE

Los primeros trabajos sobre la química del azufre cíclico son debidos a Soberain con la obtención del compuesto cíclico (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno. Permaneciendo en el olvido desde entonces, ella ha tomado un impulso considerable en estos últimos años. Muchos compuestos cíclicos minerales fueron obtenidos y de ellos se partió para la preparación de otros compuestos de estructuras complejas y propiedades físicas, químicas y terapéuticas, hoy día algunos conocidos, pero en su mayoría siguen siendo objeto de intensos estudios e investigación. Los primeros y más importantes son (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno, $(S_4N_4H_4)$ cicloheptatetratiamida y (S_7NH) eptasulfuro de Nitrógeno.

Procuraré en este trabajo poner en relieve su interés actual, sus perspectivas en el futuro y la contribución de la investigación de algunos pasos a su desarrollo.

Gracias a los trabajos de Bionsted al comienzo del siglo, se sabe que el tamaño molecular del azufre, tanto en sus formas estables sólidas como en solución en un solvente es de S_8 . Este tamaño ha sido determinado por métodos crioscópicos y ebullicoscópicos, así como por un método original de Brøsted, consistiendo en determinar el calor de disolución de una molécula de azufre comparándole luego a la cifra obtenida por cálculo. Este autor determina la solubilidad C del azufre rómbico por el Benceno a dos temperaturas cercanas: 15.90 y 19.290 y deduce la fórmula
$$\frac{L}{RT^2} = \frac{d \log de C.}{dT}$$

El valor de L (calor de disolución de una molécula gramo en el Benceno) deducido de esta fórmula es de 5444 calorías; obtenido prac-

ticamente, es de 667 de donde la relación: $\frac{I}{667} = 8.16.$

Utilizando el cloroformo como disolvente se obtiene 7.74. Estas cifras encierran pues, la cifra 8.

De una manera general, ha quedado establecido o comprobado con numerosos solventes, que cualquiera que sea éste y el estado del azufre inicial la molécula tiene en solución 8 átomos: $N = 8.$ Puede emplearse pues indistintamente cloroformo, alcohol, éter etílico o de petróleo pero en todos ellos se encontrará un número cerca de 8 y que representa los 8 átomos de la molécula en solución.

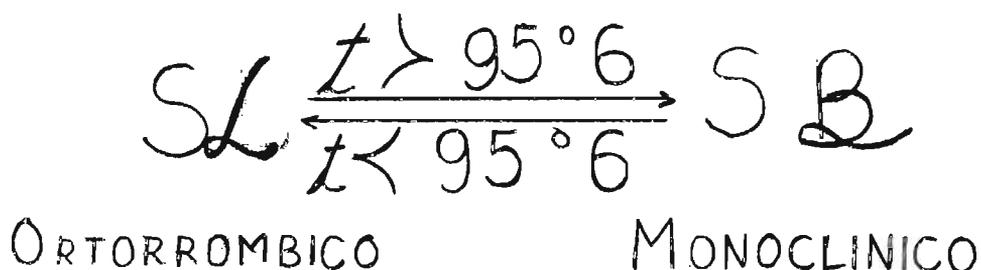
La agrupación de átomos ha sido considerada como cíclica desde los trabajos de Copisareff. El ciclo ha sido estudiado de una manera profunda por numerosos investigadores confirmados en los trabajos publicados estos últimos años. Merece particular mención el estudio de los espectros de rayos X del azufre blando que muestra la presencia del azufre 8.

El ciclo es estable ya que no es plano sino ondulado lo cual de tiene las tensiones internas.

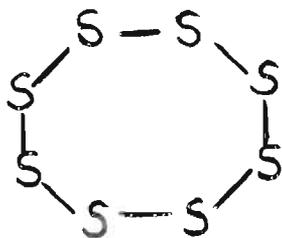
Se le puede presentar por 2 cuadrados paralelos que tienen un átomo de azufre en cada punta estando dispuestos los dos cuadrados a 45° uno del otro, la distancia entre los 2 cuadrados es de 0.99, la distancia azufre-azufre es del orden de 1.98 y el diámetro del núcleo es de 5.44° aproximadamente.

En el azufre blando y azufre coloidal las moléculas de azufre constituidas por cadenas a veces muy largas de forma dentada en las cuales el azufre 8 se conserva.

En las formas cristalinas, los ciclos azufre 8 son elementos de la estructura cristalina y están asociados entre ellos por débiles fuerzas de Van Der Waals. La habilidad de estas uniones explica la multiplicidad de formas cristalinas, el cambio de la simetría cristalina al pasar de azufre ortorrómbico a azufre monoclinico.

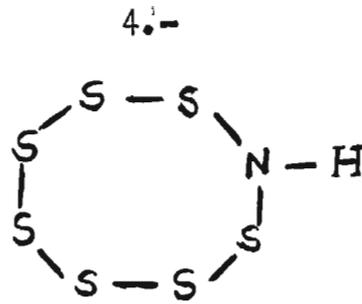


En el núcleo el átomo de azufre tiene 8 electrones externos acoplados con "Spin" opuestos. El azufre sólido es diamagnético. La energía de la unión azufre - azufre es según Pauling de 63.8 kilocal Gr. lo cual da encadenamientos muy estables.



Se comprueba que el ciclo es homogéneo y que cada átomo de azufre posee dos vecinos unidos por convalencia, se concibe que otros átomos podrían reemplazar el azufre en el ciclo y unirse a los átomos vecinos dando ciclos heterogéneos, octoatómicos cuyo estudio químico terapéutico es causa de mucho estudio, desarrollándose rápida-

mente.



Si la forma octoclínica en ciclos es la más estable, existen otros encadenamientos cíclicos S_6 , S_7 , S_3 , descubiertos en la fase de vapor. El más importante de todos ellos es el S_6 , que da algunos derivados recientemente descubiertos.

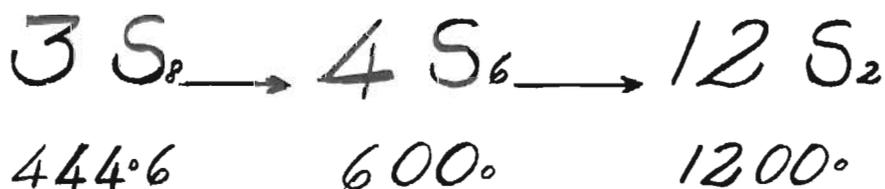
Los ciclos S_8 tienen tendencias a abrirse por las acciones más diversas, dando largas cadenas de moléculas gigantes de tipo fibroso del orden M^l 2.5000.

El espectro de absorción del azufre elemental en sus diversos estados físicos ha sido estudiado por muchos autores. Si el medio es homogéneo está caracterizado por la presencia de una banda de absorción cuya posición en el espectro depende del estado de agregación de este elemento.

El espectro de absorción del vapor ha sido observado por Brewster y descrito por Salet y Górniz. El estudio efectuado entre 4446 y 12000 muestra que el desplazamiento es debido a la disociación experimentada por el equilibrio.

29.000. CAL.

64.000. CAL.



Muy interesante resultaría la sustitución de uno o de varios azufres del ciclo homogéneo con radicales diferentes y el estudio de sus propiedades químicas y terapéuticas. Qué de productos hasta hoy desconocidos pudieran obtenerse.

El desplazamiento en escala descendente se explica de la siguiente manera: el valor del azufre es paramagnético puesto que las cadenas de S_n tienen un electrón en cada extremo.

Graham ha observado a 580° un desdoblamiento de la banda de absorción situada hacia $275^\circ A$ y correspondiente a las moléculas S_3 .

Una segunda banda aparece situada a $2475^\circ A$, corresponde según el autor, a la absorción provocada por las moléculas S_2 .

Los espectros de absorción de las fases sólidas y líquidas resultan interesantes y de mucho valor en el estudio de estos compuestos.

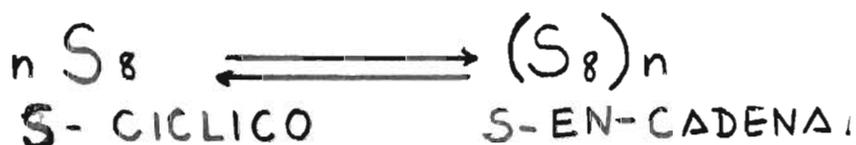
Para estudiar ese espectro se utilizó una capa de azufre ortorrómbico de 0.3 mm. de espesor, que se va calentando lentamente de 0° a 300° . Una banda inicial que vaya de $2750 A^\circ$ a $4080 A$ caracteriza la presencia de los ciclos octoatómicos S_8 . Esta banda se desplaza entre esta región y el rojo, alrededor de $150 A^\circ$ para cada elevación de temperatura de 10° .

El desplazamiento está ligado a la polimerización del azufre cíclico S_8 . El mecanismo consiste en una apertura de los ciclos y en la unión de los segmentos así obtenidos gracias a una reacción en cadena.



En el curso de esta experiencia, se distinguen varias etapas: entre 95.6 y el punto de fusión 119°, la forma monoclinica, única - establece, subsiste. El líquido de color cetrino obtenido contiene el mismo ciclo S_8 que el cristal, pero ellos son independientes uno de otro, estando neutralizados por la agitación térmica y las fuerzas de Van Der Waals que las mantiene fijas.

Si la fusión es mantenida durante largo tiempo a 125° y se deja solidificar por enfriamiento, el nuevo punto de fusión obtenido baja a 114°. Este hecho se explica por la formación de cadenas (S_8)_n que disueltos en la masa de S_8 , bajan el punto de fusión. Existe pues en el azufre líquido el equilibrio.



Si se aumenta la temperatura el azufre líquido se vuelve menos viscoso y más claro. A 187° la viscosidad aumenta y puede invertirse el crisol sin que el líquido caiga, y el color se vuelve casi negro, Después de 187° la viscosidad disminuye. Este hecho se explica por la formación de cadenas macromoléculas de gran longitud. Se puede limitar la longitud de las cadenas añadiendo en el momento de la fusión: Cloro o Bromo, que fijándose a los extremos de la cadena esterban la polimerización.



El azufre polimerizado (azufre Blando) es insoluble en el Sulfuro de Carbono, propiedad utilizada para separarlo del azufre ortorrómbico y monoclinico.

RECONOCIMIENTO DEL AZUFRE CICLICO.

Una solución de S_8 con unas gotas de potasa al 1% en alcohol metílico, da una coloración azul o verde más o menos obscuro según la preparación de azufre. Esta coloración es fugaz y se funda en la formación de azufre coloidal por los iones N_a .

LOS DERIVADOS DEL CICLO S_8

Los derivados del ciclo S_8 más importantes, son los resultados de la sustitución en el ciclo de átomos de azufre por los átomos de Nitrógeno. Estos cuerpos son insolubles, o desconocidos, pero con cabezas de serie de la que se conocen algunos miembros. Se pueden imaginar 3 cabezas de serie:

10.) S_7N .

Eptasulfuro de Nitrógeno, no aislado, y ciertamente muy inestable; se conocen sus derivados hidrogenados la ciclo heptatiamida (S_7NH) y algunos otros derivados:

(S_7N-SO_3)----- ($S_7NH-CO CH_3$) ($S_7N-CO-C_6H_5$) y (S_7N-CH^2OH).

20.) (S_6N_2)

Exasulfuro de Nitrógeno, desconocido pero se puede suponer la existencia de sus derivados hidrogenados $S_6N_2H_2$.

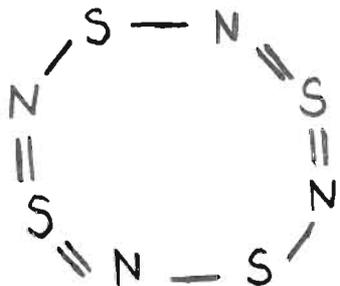
30.) (S_4N_4)

Tetrasulfuro de Nitrógeno es el más importante. Se conoce este producto puro, así como sus derivados hidrogenados ($S_4N_4H_4$) Ciclo

tetratiámida.

TETRASULFURO DE NITRÓGENO S_4N_4 DERIVADOS

El compuesto Tetrasulfuro de Nitrógeno (S_4N_4) tiene una estructura cíclica no saturada. Los resultados en los ensayos demuestran - que contiene 2 azufres di y 2 azufres tetravalentes.



Da fácilmente compuestos de adición ($S_4N_4H_4$) ciclotetratiámida y ($S_4N_4F_4$), compuesto fluorado.

Se puede decir que la química de estos elementos compuestos cíclicos comienza con la obtención de Tetrasulfuro de Nitrógeno (S_4N_4)

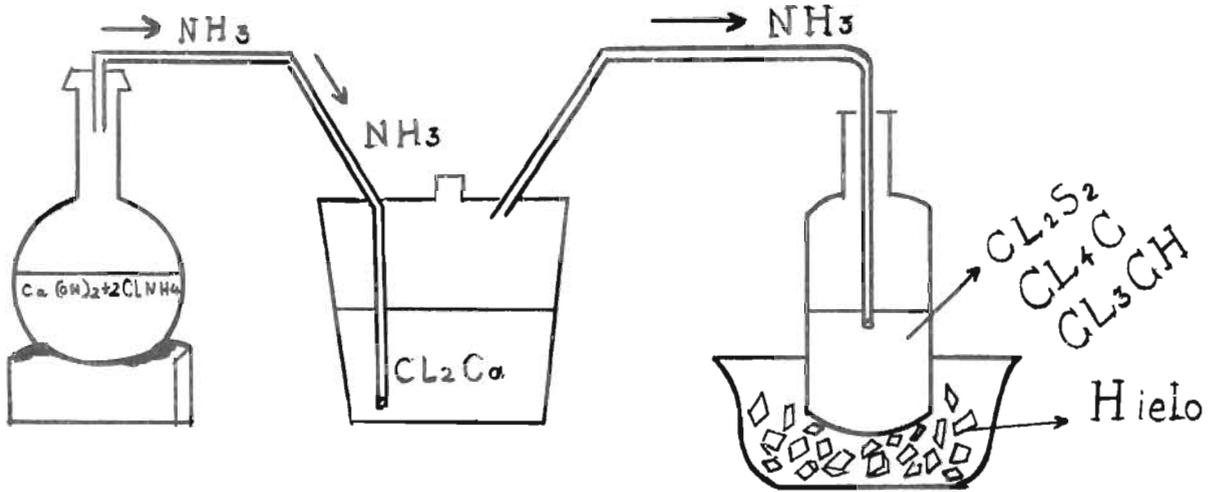
PREPARACION DEL TETRASULFURO DE NITROGENO.

Haciendo actuar gas amoníaco sobre bicloruro de azufre se obtiene la formación siguiente:



En este experimento se ha de tener mucho cuidado al realizarlo porque la reacción que se produce es fuertemente exotérmica y entre las propiedades del (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno está la de estallar violentamente en contacto con el calor.

Otro medio modificado en el sentido de regular esta reacción fuertemente exotérmica es operando sobre el mismo cloruro de azufre disuelto en sulfuro de carbono. En esta forma se puede también aislar el (S_4Na) Tetrasulfuro de Sodio que se deposita en forma de cristales de color rojo anaranjado. Otras propiedades importantes y peligrosas de este cuerpo es la de que estalla fuertemente por percusión. En cuanto al solvente bien puede ser (Cl_4C) Tetracloruro de Carbono o de Benceno pero aunque con estas soluciones se logra una menor temperatura provocada por la reacción exotérmica, no deja de ser ésta peligrosa y exigir el máximo de precaución y cuidado en el laboratorio.



Calentando un poco la mezcla $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{ClNH}_4$ se produce amoníaco: $\text{Cl Ca} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$.

El amoníaco, que tiene que ir seco a la mezcla, se hace pasar por un frasco de Woolf que contiene cloruro de calcio. El cloruro de calcio absorbe toda el agua que pueda llevar el gas.

Durante el paso del amoníaco, el líquido toma coloraciones variables, lo que nos indica la complejidad de los fenómenos químicos que se producen antes de llegar a un color rojo anaranjado que comprende el máximo de concentración de (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno. Se evapora luego a la mitad de líquido de reacción, se separa el (ClNH_4) Cloruro de Amonio por filtración y un enfriamiento brusco precipita totalmente todo el (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno en forma de cristales rojo anaranjado.

Otro procedimiento sería hacer reaccionar el azufre sobre el --

(NH₄OH) amoniaco líquido. Se obtiene una solución roja conteniendo (S₄N₄) Tetrasulfuro Nitrógeno.



Este procedimiento sería más sencillo que los anteriores pero el rendimiento es menor dado que para una misma cantidad en ambos experimentos hubo más precipitación de (S₄N₄) Tetrasulfuro de Nitrógeno en el primero que en el otro.

Un tercer procedimiento consiste en hacer pasar vapor de azufre que se una directamente al Nitrógeno bajo la influencia de la descarga oscura. El rendimiento puede ser mejor que el anterior pero inferior al primero.



Cualquiera de estos experimentos tiene que realizarse en una cámara que le pueda prevenir de cualquier explosión que pueda resultar, dado que en su mayoría son fuertemente exotérmicos al reaccionar y además de eso es aconsejable hacerlo en un lugar cerrado y con escape de aire porque el Cl₂S, que se emplea como materia prima para los otros compuestos, es fuertemente tóxico, respirar sus vapores podría ocasionar algún accidente.

PROPIEDADES

Cristales amarillo rojizo o amarillo anaranjado, del sistema monoclinico, D = 2:2. Los cristales producen detonación percusión o

calentamiento alrededor de 160° con formación parcial de Sulfuro de Nitrógeno líquido.

Es insoluble en agua, poco soluble en alcohol, acetona, Benceno, (Cl_4C) Tetracloruro de Carbono, más soluble en (S_2C) Sulfuro de Carbono.

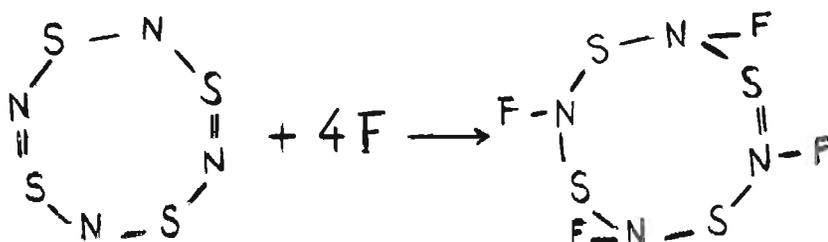
Por hidrólisis en medio alcalino da:



El amoníaco se reconoce por su olor característico y la formación de $(S_2O_3Na_2)$ Tiosulfato de Sodio por un precipitado de azufre al agregarle HCL.



El Flúor se fija fácilmente dando el derivado $(S_4N_4F_4)$, compuesto fluorado.



Da también bastantes complejos de adición con el NH_3 Amoníaco. Moisan reduciendo en caliente las soluciones Bencénicas por el Cl_2S obtuvo un cuerpo cristalizado $S_4N_4H_4$ Cielotetratiamida de estructura ciclica.

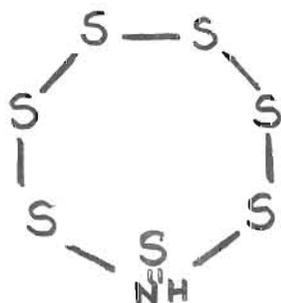
Este constituye el derivado más importante del ciclo.

CICLOHEPTATIAMIDA. S₇NH.

Anteriormente se dijo que para separar el (S₄N₄) tetrasulfuro de nitrógeno de la mezcla resultante de la reacción NH₃ y Cl₂S. consistía en concentrar el líquido filtrado hasta la mitad de su volumen y luego por enfriamiento brusco precipitará todo el (S₄N₄) Tetrasulfuro de Nitrógeno.

El líquido que queda después de la separación del S₄N₄, deposita pequeños cristales que contienen (S₇) (azufre, (N) Nitrógeno (H) Hidrógeno, este cuerpo no es explosivo y funde a 108 y 109°.

Experimentos de Aruold con grandes cantidades de Cl₂S obtuvo este producto y aunque no pudo determinar su peso molecular le aseguró la fórmula S₇NH, máxime que al practicar reacciones coloreadas con solución cetónica de este cuerpo, en presencia de solución de (KOH) Hidróxido de Potasio en alcohol metílico y la comparación con reacciones análogas con el S₈, se supone una fórmula para este cuerpo considerándolo como una imida derivada de azufre cíclico.



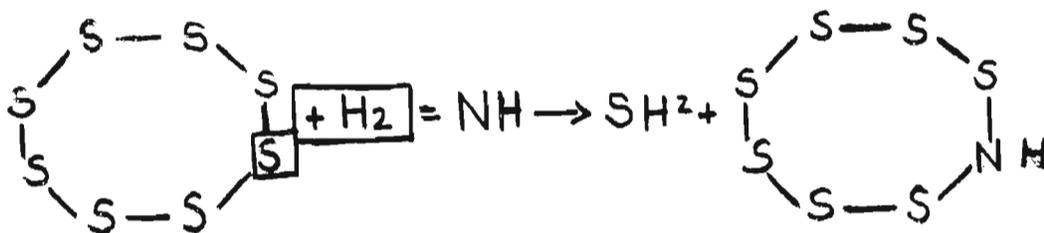
Para un procedimiento distinto a los anteriores propuestos por los Drs. Bustier y H. García Fernández han indicado un método directo de obtención del S₇NH:

Se hace reaccionar el (Cl₂S₂) Cloruro de azufre, saturado de a

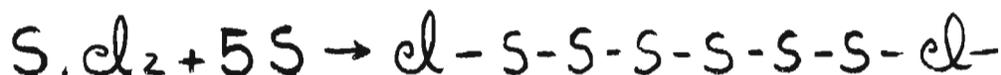
zufre, sobre una solución amoniaca (21° B_é) con enfriamiento amplian
do como solvente el (Cl₄C) Tetracloruro de Carbono.



Se extrae el precipitado amarillo con acetona y se deja cristali-
zar por varias cristalizaciones. Parece que su formación es debida
a una reacción de sustitución del tipo.



La mejora del rendimiento obtenido de agregar azufre al mono--
cloruro nos parece debida a la existencia en el azufre monocloruro -
de una cadena de 7 átomos de azufre teniendo en cada una de sus ex--
tremidades un átomo de cloro.



Este compuesto reaccionará con el amoníaco para dar un cuerpo
cíclico.



PROPIEDADES FISICAS.

El S NH (eptasulfuro de Nitrógeno) es un polvo cristalino cu--

yo color varía de amarillo claro casi blanco. Los cristales tienen forma de pirámide de base rectangular, truncados en el vértice y pertenece al sistema monoclinico. Soluble en acetona, alcohol, éter, benceno, tetracloruro de Carbono, más soluble en Sulfuro de Carbono. Las soluciones son de color amarillo insoluble en H₂O, no tiene ningun olor, no es explosivo. Funde a 109°. A mayor temperatura se descompone dando, amoníaco, azufre que se sublima en vapores rojos que se condensan bajo la forma de un aceite rojo constituido probablemente por Sulfuro de Nitrógeno líquido:



PROPIEDADES QUIMICAS:

Es estable en el aire, se destruye con los álcalis y los ácidos. El N₂OH(Acido Nitrosos) lo descompone violentamente. Brusties y García Fernández después de la disolución de la substancia en acetona o alcohol etílico y la acción de los álcalis (soda o potasa) obtenían una coloración roja oscura que se desarrollaban en presencia del oxígeno del aire.

Si la solución cetónica es puesta en un tubo de ensayo adicionada de algunas gotas de reactivo, constituido por una solución de potasa al 1% en alcohol metílico, y se le agita para que de lugar a introducir aire, dará después de lagunos instantes la coloración azul indigo. Si se diluye con H₂O el color vira a violeta. Esta reacción es debido a la formación del azufre coloidal de un grado de -

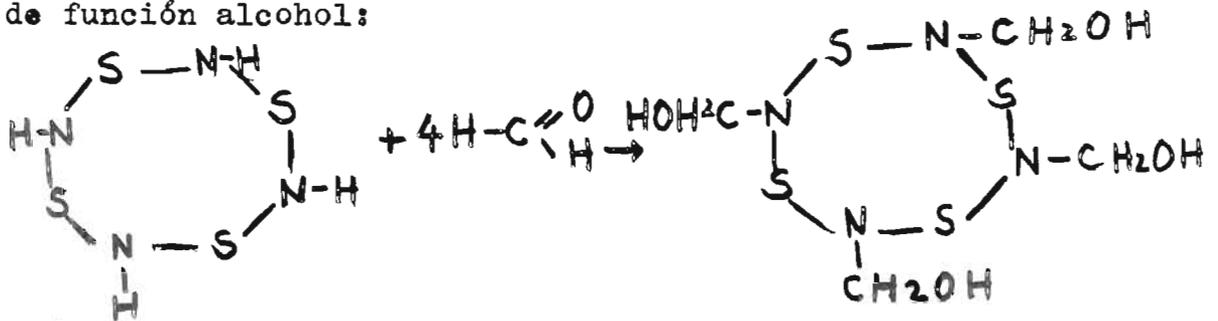
dispersión variable según la dilución.

Después de algunas horas el color desaparece y se deposita azufre blanco precipitado, fenómeno que se puede explicar de la manera siguiente: $3 S_7 \rightleftharpoons NH \longrightarrow NH_3 + N_2 + 21S$

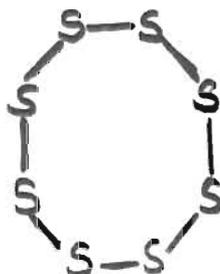
Esta reacción coloreada tiene semejanza con las reacciones de azufre libre disuelto en acetona en presencia de potasa alcohólica, reacción que ha sido señalada como característica de este elemento. Sin embargo, ella se diferencia notablemente por el hecho de que es necesaria la presencia de un oxidante para que se produzca la coloración.

Dicho de otra manera, en el caso del azufre, la dilución con el agua no da viraje al violeta, sino que se produce una opalescencia con precipitación rápida del azufre.

Por reacción con el formo-aldehído con sosa diluida se forma un cuerpo de función alcohol:



Según lo demostrado anteriormente se puede considerar el azufre cíclico octoatómico de la manera siguiente:



LA TOXICIDAD DE S₇NH

El índice de toxicidad de un compuesto se considera muy débil después de experimentos verificados en ratones.

Una cantidad de S₇NH (eptasulfuro de Nitrógeno) en solución - que contenía en mili-equivalentes la cantidad normal en relación a su peso fueron inyectados a seis ratones que observaron su dieta corriente. No hubo ningún transtorno ni alteración.

OTROS DERIVADOS

Hay una serie de compuestos derivados del azufre S_8 que pueden significar mucho en el futuro; primero porque de sus propiedades químicas queda mucho por saber y segundo porque su toxicidad en el organismo es mínima o nula. Entre los derivados de la cicloheptatiamida encontramos la cicloheptatioacetamida : $(S_7-N-COCH_3)$ que se obtiene haciendo reaccionar el cloruro de acetilo en solución clorofórmica en presencia de Piridina a 0° con S_7NH . El cuerpo se obtiene con un rendimiento del 70%.



Físicamente es cristalizado y de color amarillo tiene un punto de fusión de $104^\circ C$. Insoluble en agua y soluble en los disolventes orgánicos. El hidróxido de sodio lo descompone con formación de tiosulfato de sodio y polisulfuro.

Otro compuesto: la cicloheptatiobenzolimida ($S_7N-CO-C_6H_5$) Se prepara de la siguiente manera: el S_7NH eptasulfuro de Nitrógeno en solución clorofórmica y puesto en contacto con el cloruro de Benzilo en presencia de peridina en caliente. Se presenta en forma de láminas brillantes de color amarillo claro.

La cicloheptatiohidroximetilenimida (S_7N-CH_2OH) se obtiene por acción del NaOH diluido sobre S_7NH en aldehído fórmico y caliente. Físicamente son agujas muy finas de color amarillo.

Todos estos compuestos al igual que el (S_7NH) eptasulfuro de Nitrógeno dan en solución acetónica una coloración azul en presencia de potasa al 1% en alcohol metílico. Si la dilución es mucha la coloración será violeta.

19.-

Acido cicloheptatiamidosulfónico: $S_7N - SO_3H$. En un producto inestable.

CONCLUSIONES

Se puede comprobar en este trabajo que el S_8 se presente bastante bien a sustituciones. Las más importantes se han visto que son -- las sustituciones de los átomos de azufre o nitrógeno del ciclo. Esta sustitución se explica porque el ángulo de las uniones de igual valencia entre el azufre y el Nitrógeno, están muy cerca, y por ello el -- ciclo no pierde su estabilidad.

La falta de saturación del (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno y -- la reactividad del grupo NH de los derivados hidrogenados (S_4N_4N) y -- (S_7NH) Ciclotetratiamida y eptasulfuro de Nitrógeno se presentan a la obtención de una serie de derivados, en su mayor parte derivados -- orgánicos, sin embargo es necesario admitir que a pesar de estos re-- sultados los componentes (S_7NH) , eptasulfuro de Nitrógeno (S_4N_4) y Te-- trasulfuro de Nitrógeno $(S_4N_4H_4)$ ciclotetratiamida base de todos estos compuestos forma parte de la Química Mineral así como $(S_4N_4F_4)$, com-- puesto fluorado.

Esta claro que la reacción fundamental entre el Cl_2S y el amonía co líquido es la que ha dado el punto de partida a estos compuestos cíclicos. Esta reacción produce el (S_4N_4) Tetrasulfuro de Nitrógeno y -- el (S_4NH) eptasulfuro de Nitrógeno, y de la deducción del (S_4N) Tetra-- sulfuro de Nitrógeno da el cuerpo $(S_4N_4H_4)$ Ciclotetratiamida. Se tie-- ne así los pilares sobre los cuales se apoya la Química del azufre cíclico de la que se puede prever un gran desarrollo.³

Todos estos compuestos y los que son capaces de resultar en el --

futuro con las sustituciones que puedan hacerse en el ciclo del azufre octoatómicos, pudieran aportar descubrimientos interesantes, no sólo desde el punto de vista químico, sino también desde el punto de vista terapéutico.

Al empezar este trabajo tuve el propósito de hacer un estudio de la Laguna de Alegría, hasta hace poco considerada por mí como una fuente de riqueza nacional de la que se podría sacar mucho provecho. Lo cierto es que ignoraba un estudio anterior llevado a cabo por el Dr. Víctor Ortíz; así mismo que de análisis verificados en el laboratorio de EE. UU. y Francia. Según estos análisis la cantidad de azufre existente no es suficiente como para establecer una industria con las utilidades correspondientes; pero que da a consideración de otras personas el resultado del análisis químico efectuado:

E N P O L V O

Azufre:	55.70%	82.80%
SiO :	35.60%	14.70%
BaO :	-----	-----
CaO :	-----	-----
Fe ₂ O ₃	2.58%	1.10%
Materia Orgánica	4%	0.80%
ti ₂ O ₃	0.36%%	0.18%
Al ₂ O ₃	0.36%	-----
SO ₃	-----	-----

BIBLIOGRAFIA

- Bronsten, J. Phys, chim. 1906, 35, 374
- M Co Pizaroff. J. American Chem. Soc. 1921, 43, 870
- Abrahams, Oct. Cryst, 1955, 8, 661
- A Michel, Bull. Soc chim. 1956, 10 1104
- Luft, Monatsch chem Oester, 1955, 88, 474.
- Salet, C. R. 1871, 73, 559 a 872 - 74, 865.
- Gernez C. R. 1872, 74, 804.
- Graham. Proc. Ro. Soc. 1910, 83, 311.
- Fukuda, chem. News 1922, 125, 209.
- A. Wigand, 2. Phys. chem 1911, 78, 208.
- Gee, Sci. Progrs, 1955, 43, 193.
- Trillatet y Forestier En moléculas Gigantes 173.
- Pihblon 2 Phys Chem 1912, 78, 682.
- Auerbach, Kolloid Z. 1920, 27, 223.
- Otswald y Auerbach, Kolloid Z. 1926, 38, 306.
- V. Brustier y H. 6 Fernández Bull Soc. Chim 1950, 10, 1268.
- H. G. Fernández C. R. 1946, 244, 344.
- Goehring y Zirken 2 Nat, Forsch 1955, 10, 241.
- Goehring Chimica Suisse 1955, 9, 67.
- Glemer Schroder y Haeseler Z. An All chem 1955, 1, 279, 28.
- Soubciran Ann Chimm. Phys, 1838, 2, 67.
- Ferdos y Gelis Ann chim Phys 1851, 3, 332.
- Michaelis Z chem 1870, 6, 460.
- Macbeth y Graham Proc Roy Irish Acad 1923, 36.

Arnold J chem. Soc. 1936.

Arnold J. chem. Soc. 1938 5, 1596.

H. Moissan C. R. 1901 32, 510.

Moldernhauer et Zimmerman, Ber 1929, 62, 2390.

Wolbling A anorg chem 1908, 57, 281.

Newsen Ber 1929, 62, 1959.

H. García Fernández Bull Soc. chim 1949, 16, 432.

Goehring et Honwnschutz Naturwis 1953, 40, 291.

V. Bruariwe C. Caujolle, D. Meynier et H. García Fernández IX Congres
des Societes de Pharmacie Clemond 1957.

Coerring el Koch A. amorg Allg chem 1952, 267. 238.

Gowheinf amorg Allg chem 1951, 264, 137.-