



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES DE INGRESO
FAC. DE QUIMICA

**'MONOGRAFIA DE SULFATO DE HIDROXILAMINA'
(TRABAJO MONOGRAFICO MANCOMUNADO)**

ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ

Q U I M I C O

SALVADOR ENRIQUE VELAZQUEZ VASCONCELOS

INGENIERO QUIMICO

1983



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 según el tema.

PRESIDENTE PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ.
VOCAL " YOLANDA CABALLERO ARROYO.
SECRETARIO " SELMA S. SOSA SEVILLA.
1er SUPLENTE " ELVIA PILAR MARTINEZ I.
2o SUPLENTE " JOSE FINA GALLINA A.

Sitio donde se desarrollo el tema: Bibliotecas de: FACULTAD DE QUIMICA, CENTRO DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL E INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

Sustentantes:


ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ.


SALVADOR ENRIQUE VELAZQUEZ VASCONCELOS.

Asesor del tema:


Q. SELMA SONIA SOSA SEVILLA.

A mis hijos:

**ANA MARIA
SALVADOR
ALVARO
FERNANDO y
GILDARDO**

con todo mi amor y cariño.

A mis nietos:

**MOISES ABRAHAM
ENRIQUE OMAR y
EMMANUEL ISAAC**

con todo mi amor y cariño.

A la memoria de mis padres y mi abuelita

**GILDARDO J. VELAZQUEZ
ALICIA V. DE VELAZQUEZ
SOLEDAD G. VDA. DE VASCONCELOS**

con todo mi amor y respeto.

Especialmente a mi madre:

MERCEDES SANCHEZ DE V.

por su gran amor, estímulo y ayuda desinteresada, con todo mi cariño.

A mi padre:

SALVADOR VELAZQUEZ V.

por su ayuda y gran apoyo.

A mis hermanos:

**SALVADOR
ALVARO
FERNANDO y
GILDARDO**

con cariño.

Especialmente y con todo cariño a mis hijitos:

**MOISES ABRAHAM y
EMMANUEL ISAAC**

y a mi esposa:

ALFONSO

por su gran amor y comprensión.

A mi directora de tesis

Q. SELMA SONIA SOSA S.

I N D I C E

	Página
1 - INTRODUCCION	1
2 - GENERALIDADES	2
3 - SINTESIS	12
4 - ANALISIS	31
5 - USOS	63
6 - ANALISIS ECONOMICO DE LAS MATERIAS PRIMAS DE LOS PRINCIPALES PROCEDIMIENTOS DE SIN- TESIS DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA	175
7 - CONCLUSIONES	185
8 - REFERENCIAS	187

1.- INTRODUCCION.

Los objetivos de este trabajo son realizar una revisión bibliográfica sobre el sulfato de hidroxilamina y presentar la información actualizada sobre dicha sal, en cuanto a síntesis, análisis y usos; además de examinar la factibilidad de que este compuesto, actualmente importado, sea obtenido aquí.

El sulfato de hidroxilamina tiene múltiples usos industriales y científicos. Básicamente debe su aplicación a su propiedad de comportarse como reductor y como oxidante también.

En investigación se utiliza en síntesis y reacciones orgánicas e inorgánicas.

Industrialmente es un reactivo muy versátil: como anticorrosivo, blanqueador en química textil, preservativo en alimentos, en fotografía, etc., para dar sólo algunos ejemplos.

Esta información pretende ser una buena aportación para que el sulfato de hidroxilamina se sintetice en México e inclusive se descubran nuevas aplicaciones en las ramas científicas y tecnológicas.

2.- GENERALIDADES.

El sulfato de hidroxilamina es una sal que tiene la propiedad de ser un buen agente reductor, propiedad que deriva de la hidroxilamina libre.

Su fórmula es: $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$

Algunas de sus propiedades son:

Peso molecular: 164.14 g/mol.

Punto de fusión: 165 - 177°C (se descompone)

pH de la solución acuosa 0.1 M

a 25°C: 3.7

Solubilidad a 25°C g de la sal/100 g de solv.

en agua: 63.9

en metanol: 0.1

en etanol: 0.2

En grado comercial lo encontramos como sulfato ácido de hidroxilamina, con la siguiente fórmula molecular:



Algunas de sus propiedades son:

Peso molecular: 131.11 g/mol.

Punto de fusión: 58°C (se descompone)

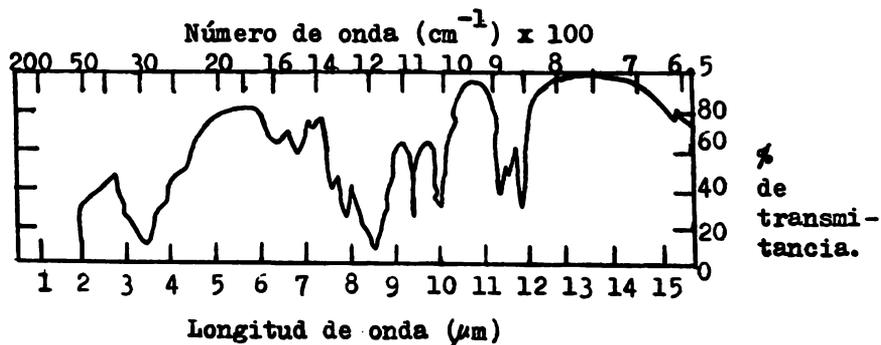
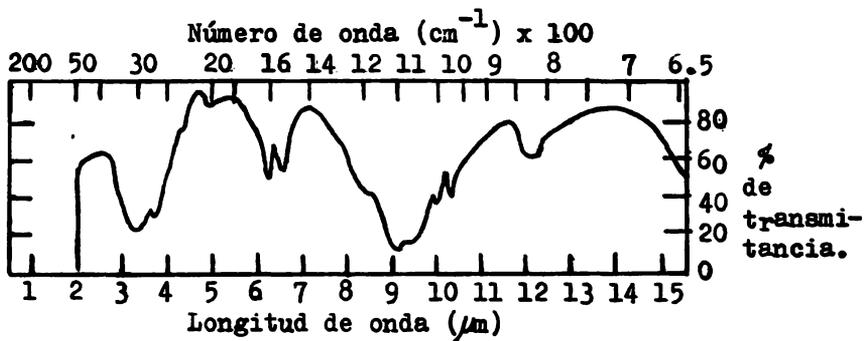
pH de la solución 0.1M a 25°C: 1.6

Solubilidad a 25°C	g de la sal/100 g de solv.
en agua:	110.0
en metanol:	7.8
en etanol:	0.2

El sulfato de hidroxilamina se descompone exotérmicamente cuando se calienta a 165°C.

A continuación se muestran los espectros de Infrarrojo del sulfato y del sulfato ácido de hidroxilamina:

ESPECTRO I.R., DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA.



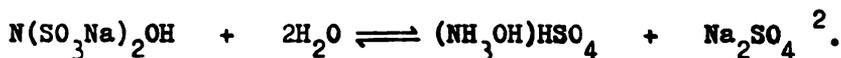
ESPECTRO I.R., DEL SULFATO ACIDO DE HIDROXILAMINA

El sulfato de hidroxilamina es muy tóxico, cuando se inhala, al contacto con la piel ó cuando se ingiere, debido por una parte a la hidroxilamina y por otra al H_2SO_4 que se libera, el cual, produce quemaduras similares al H_2SO_4 concentrado.

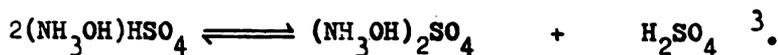
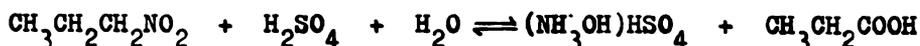
La forma de contrarrestar su acción es lavando con agua en abundancia y con jabón, cuando el contacto es cutáneo. Si los ojos son los afectados, se lavan éstos con agua en abundancia y se requiere atención médica inmediata.

Comercialmente se reportan dos métodos para sintetizarlo:

1.- Método de Raschig:



2.- A partir de nitroparafinas primarias, hidrolizándolas con agua y H_2SO_4 a temperatura elevada:



El sulfato ácido de hidroxilamina es más económico, sin embargo, el sulfato de hidroxilamina tiene mayor contenido de hidroxilamina.

Especificaciones comerciales del sulfato y del sulfato ácido de hidroxilamina:

Especificación	Sulfato ácido	Sulfato
Pureza:	84.0%	97.0%
H ₂ SO ₄ libre:	12.5% (máx.)	-
Punto de fusión:	-	170.0°C
Color de la solución al 20%:	-	20.0
Contenido de fierro:	25.0 ppm (máx.)	10.0 ppm (máx.)
Residuos de ignición:	0.05% (máx.)	0.05% (máx.)
Contenido de agua:	3.0% (máx.)	-
Acidos orgánicos (propiónico):	1.5% (máx.)	-
Apariencia:	sólido café	cristales blancos.

Su análisis en general, se basa en reacciones de óxido-reducción en medios ácidos y/o básicos.

Se han reportado numerosos procedimientos de titulación en donde se tienen como oxidantes sales férricas, halógenos, hipobromitos y vanadatos, o bien sales de titanio.

El método más extensamente usado para la determinación de

sulfato de hidroxilamina es el de Raschig, este método está basado en la oxidación de la sal con un ión férrico en medio ácido de acuerdo a la siguiente reacción:



El ión ferroso se titula con una solución estandar de permanganato de potasio.

Como vemos en la reacción anterior cada molécula de NH_2OH es equivalente a dos iones ferrosos, bajo condiciones exactas, la reacción es estequiométrica.

Existe una modificación del método de Raschig, en la cual se usa una sal cérica para titular el ión ferroso.

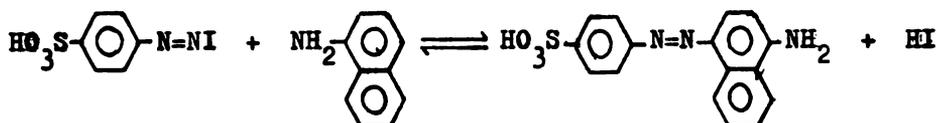
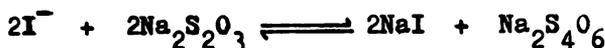
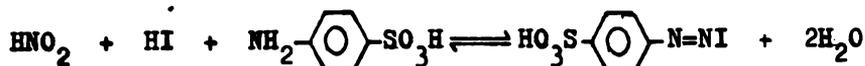
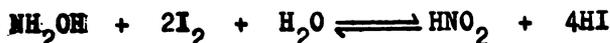
La determinación de trazas de sulfato de hidroxilamina se hace por dos métodos:

- 1.- Colorimétrico.
- 2.- Titulación amperométrica.

Este método se usa más para la determinación de la sal en emulsiones de látex, aunque también se adapta al análisis de soluciones acuosas^{1,2,3}.

1.- El método colorimétrico más empleado es la formación de sales de diazonio para obtener una solución colorida. Las reac-

ciones que se llevan a cabo son:



Este método permite la determinación de 1 a 2 ppm., de hidroxilamina.

2.- El método de titulación amperométrica se basa en la reacción de la sal de hidroxilamina con NaBr en un medio alcalino⁴.

El método es sensible a 10 μg de la sal en 10 ml de muestra, la precisión es del 10%.

En el método, el sulfato de hidroxilamina se reduce en un electrodo de gota de mercurio, el NaBr y el producto resultante no se reducen. La difusión de la corriente decae al añadir el NaBr a la hidroxilamina y se hace constante después de que se alcanza el punto de equivalencia.

Si se grafica el volumen del titulante contra la difusión de

la corriente, la intersección de las dos líneas rectas representa el punto final.

Se necesita elaborar una curva de calibración para realizar la titulación amperométrica, esta curva se elabora con concentraciones de 0 hasta $100\mu\text{g}$.

La sal dependiendo de su preparación contiene impurezas, las cuales, pueden afectar la estabilidad de la solución, por lo que se debe proceder a efectuar su determinación.

Dichas impurezas están representadas por: residuos de ignición, metales pesados, color, contenido de agua, ácido sulfúrico y amoníaco^{5,6,7}.

El contenido de agua en el sulfato ácido de hidroxilamina se determina con una titulación con el reactivo de Karl Fisher (disolución de I_2 , SO_2 y piridina en metanol absoluto). El porcentaje de agua se calcula mediante la siguiente relación:

$$\% \text{ de agua} = \frac{(A - B) (F) (100)}{(W) (1000)}$$

en donde: A = volumen del reactivo de Karl Fisher usado para la titulación de la muestra en mililitros.

B = volumen del reactivo de Karl Fisher usado para la titulación del blanco, en mililitros.

P = título del reactivo de Karl Fisher expresado en mg de agua/mililitro.

W = peso de la muestra en gramos⁷.

El Fe en el sulfato de hidroxilamina y en el sulfato ácido se determina por un procedimiento colorimétrico.

En este método el Fe^{3+} presente en las cenizas residuales se reduce con cloruro de hidroxilamina, al estado ferroso; el ión ferroso forma un compuesto de coordinación, de color rojo-naranja, con 1,10-fenantrolina, el cual se puede medir a 510 nm.

El contenido de H_2SO_4 en las sales de hidroxilamina se determina evaluando la cantidad de $\text{SO}_4^{=}$ total. Se usa el método gravimétrico, con bario y sustituyendo la equivalencia del sulfato ácido de hidroxilamina determinado por el método de Raschig, usando las siguientes relaciones:

$$\% \text{ de sulfatos totales como } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{(W) (840.4)}{(W')}$$

$$\% \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ equivalente a } (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4 = \frac{(C) (98.08)}{131.11}$$

$$\% \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ libre} = \% \text{ de sulfatos totales} - \% \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ equivalente a } (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4.$$

en donde: **W** = peso del precipitado de sulfato de bario en g.

W' = peso de la muestra en g.

C = contenido de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ en la muestra determinado por el método de Raschig.

El amoniaco presente en el sulfato de hidroxilamina es poco deseable en ciertos usos así como en sus aplicaciones en los procesos fotográficos.

La determinación del ión amonio se puede llevar a cabo por microdestilación o por procedimientos de I.R.

En la microdestilación el amoniaco se destila en una solución ácida y el exceso de ácido se retitula con una solución de NaOH de normalidad conocida.

El método I.R. se considera cuantitativo y rápido e involucra la medida del alargamiento de las bandas N-H del ión amonio en una longitud de onda de 1400 cm^{-1} .

Se mezclan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ en varias concentraciones hasta cubrir el rango de 0.0 - 0.3% en peso.

Se pesan 10 mg de cada mezcla y se añaden a 390 mg de KBr, grado espectro, se vierte la nueva mezcla en una ampollita de acero y se mezcla perfectamente durante un minuto usando un Wig-L-Bug (la ampollita contiene dos bolas de acero), entonces se comprime hasta formar una bolita de 300 mg de la mezcla, en un Perkin-Elmer.

Se transfiere la bolita a un portador y se introduce en el

espectrofotómetro.

El espectro se corre lentamente desde 2000 - 1200 cm^{-1} , usando un rayo de luz apropiado así que, el mínimo de absorbancia en 1850 cm^{-1} esté entre 0.1 y 0.2.

Se toma una línea base alrededor de 1400 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} y se calcula la diferencia entre la línea base leída y el pico máximo leído en 1400 cm^{-1} .

Se grafica una curva de calibración de esos valores contra la concentración del ión amonio en las muestras estándar.

Se pesan 10 mg de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ se añaden 390 mg de KBr y se prosigue como en las muestras estándar, en la elaboración de la curva de calibración. La concentración del ión amonio se determina a partir de la curva de calibración^{8, 9}.

Algunos de los métodos mencionados, en la determinación y síntesis, están descritos en forma más detallada en los siguientes capítulos.

3.- SINTESIS.

En general, existen 5 vías de síntesis para el sulfato de hidroxilamina, el último no es propiamente un método nuevo, sino que a partir de hidrólisis de oximas ó de otros derivados de hidroxilamina nos llevan a cristales puros de dicho compuesto.

Las vías de síntesis son:

- 1.- Reducción del HNO_3 con H_2SO_4 .
- 2.- Por medio de soluciones de nitrito de amonio, nitrato de amonio y carbonato de amonio; bicarbonato de amonio; nitrito de calcio y bisulfito de calcio.
- 3.- Reducción de óxidos de nitrógeno (NO_2 y NO) con H_2 en soluciones ácidas usando un metal noble como catalizador.
- 4.- Síntesis electroquímica del sulfato de hidroxilamina.
- 5.- Cristalización de sulfato de hidroxilamina puro.
 - 5.1.- A partir de una oxima.
 - 5.2.- Métodos diversos.

3.1.- REDUCCION DEL HNO_3 CON H_2SO_4 PARA LA OBTENCION DE SULFATO DE HIDROXILAMINA.

En esta reducción se reporta que se emplean inicialmente 200 ml al 10% de HNO_3 y 20 ml al 10% de H_2SO_4 . Las soluciones se mezclan y esta mezcla se filtra. El filtrado obtenido se vuelve a re-

ducir con 5 ml de H_2SO_4 al 10% y así sucesivamente repitiéndose la operación 5 veces. La solución resultante se evapora en baño de agua y se procede a separar el sulfato de hidroxilamina de las otras sales que se forman (sulfato de amonio y sulfato de magnesio) por extracciones repetidas con alcohol absoluto en caliente.

El rendimiento del sulfato se cuantificó como el 60% del HNO_3 total empleado. Por el método de Raschig se purifica posteriormente la sal, obteniéndose una pureza del 97.8%. El análisis del compuesto coincidió con el teórico¹¹.

3.2.- OBTENCION DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA A PARTIR DE SOLUCIONES:

- 1) DE NH_4NO_2 QUE CONTIENE NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 Y $(NH_4)_2CO_3$.
- 2) DE $Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$ Y $Ca(HSO_3)_2$.

3.2.1.- La solución de NH_4NO_2 puede prepararse en dos formas:

- a) Quemando 72 partes de $NH_3(g)$ y 585 partes de aire por volumen sobre una parrilla de Pt - Rh a una temperatura de $700^\circ C$; esta reacción produce gases nitrosos, los cuales se burbujan a través de una válvula que está a una temperatura de $0^\circ C$, en una mezcla de 250 partes de NH_4NO_3 y 750 partes en peso de agua hasta obtener 1000 partes por volumen de una solu-

ción que contiene 136 g/l de NH_4NO_2 , 33 g/l de NH_4NO_3 y 62 g/l de NH_4HCO_3 ¹².

b) Mezclando NH_3 y 500 partes por volumen de una solución que contenga 10.4 partes por peso de NH_4HCO_3 y 113.4 partes por peso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. La mezcla se añade a otra solución (800 partes por volumen), la cual está a una temperatura de 0°C , formada por 7 y 76.7 partes por peso de NH_4HCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ respectivamente. La mezcla total se mantiene en agitación durante 4 horas.

En general cualquier solución de NH_4NO_2 que contenga NH_4HCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ puede ser usada directamente en la obtención de sulfato de hidroxilamina¹³.

Se reportan 3 técnicas de obtención:

A) Añadir 750 partes por volumen de una solución que contenga 118.5 g/l de NH_4NO_2 , 29 g/l de NH_4NO_3 y 72.4 g/l de NH_4HCO_3 a 551 partes por peso de NH_4HCO_3 disuelto en 350 partes por volumen de agua. Enfriar la mezcla a -3°C y pasar una corriente de SO_2 , agitando la solución hasta obtener un $\text{pH} = 2$.

Se procede entonces a hidrolizar la solución de disulfonato obtenida, hirviendo dicha solución durante 30 minutos.

El rendimiento del sulfato se cuantificó como el 89.7% del peso de NH_4NO_2 total empleado.

B) Circular una corriente de SO_2 en 1025 partes por volumen de una solución conteniendo 131.5 g/l de NH_4NO_2 , 32.3 g/l de NH_4NO_3 y 98.5 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hasta obtener una reacción débilmente ácida. Hervir la mezcla durante 30 minutos.

El rendimiento es del 89.55% (se supone que de la cantidad total de NH_4NO_2 empleada).

C) A una $T = -3^\circ\text{C}$, circular a través de una columna de anillos (ring-filled) Raschig, 250 partes por volumen de una solución que contenga 118.5 g/l de NH_4NO_2 , 88.5 g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y 10% de SO_2 en un gas inerte a una velocidad necesaria para mantener un pH entre 2 y 2.5 en la solución.

Una porción de la solución se recircula continuamente, se calienta y se regresa a la columna.

Cada hora se obtienen entonces 250 partes por volumen de una solución que contiene 135 g/l de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ¹⁴.

3.2.2.- Para preparar sulfato de hidroxilamina con las soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ y $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ se procede a efectuar la hidrólisis de las sales hidroxilamindisulfonatos de los metales alcalinotérreos, en este caso de calcio, por concentración de la solución diluida con H_2SO_4 y posteriormente se trata con alcohol o

dioxano, es decir, se mezclan las siguientes soluciones:

- a) 386 partes de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza) en 386 partes de agua a 10°C .
- b) 140 partes de $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ en 3600 partes de agua.

Ya efectuada la mezcla se trata con una corriente de SO_2 hasta su clarificación total, ésta se calienta a 80°C durante 1 hora.

Por filtración se elimina el CaSO_4 formado, el filtrado se concentra al vacío a una $T = 30-40^\circ\text{C}$ hasta un volumen de 600 ml, se vuelve a filtrar para eliminar el CaSO_4 , la concentración se continua ahora a una temperatura entre 40 y 60°C .

El sulfato de hidroxilamina precipita al adicionar un volumen igual al de la solución de alcohol desnaturalizado o bien de dioxano. Después de filtrarlo, lavarlo y secarlo se obtienen 317 g de sulfato de hidroxilamina de 96% de pureza. Se obtiene un rendimiento del 74%¹⁵.

3.3.- REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO (NO_2 Y NO) CON H_2 EN SOLUCIONES ACIDAS USANDO UN METAL NOBLE COMO CATALIZADOR.

Generalmente estas reducciones se llevan a cabo en medio ácido (H_2SO_4) usando Pt como catalizador de la reacción y temperaturas que varían de 0°C al punto de ebullición de la solución.

3.3.1.- REDUCCION DE NO₂ EN UN REACTOR CUBIERTO.

Tiene la ventaja que minimiza la producción de sales del tipo (NH₄)₂SO₄, si la temperatura de la reacción se elige de acuerdo a la relación de Libertad Molar:

$$\text{Libertad Molar} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

Es decir, si la relación de libertad molar se decrementa de 1.5 a 0.3, la temperatura también se abatirá en un rango de 80°C a 35°C.

Se introducen al reactor NO₂ e H₂ en relación 1:1.8; el cual contiene H₂SO₄ 11.4 N y 3 g de catalizador: Pt (2%) sobre carbón activado. El catalizador se mantiene en la superficie por medio de un agitador.

Después de 2 horas (cuando se añadió 17.71 l/hr de NO₂ y 32.1 l/hr de H₂ a 75°C) el producto de descarga contiene: 123 g de H₂SO₄, 109 g de sulfato de hidroxilamina y 11g de (NH₄)₂SO₄.

Esta solución se recircula en el reactor, se suministra 10.91 l/hr de NO₂ y 19.61 l/hr de H₂ durante 2 horas a 65°C; el producto de descarga contiene H₂SO₄, 176 g de sulfato de hidroxilamina y 17 g de (NH₄)₂SO₄.

El rendimiento del sulfato de hidroxilamina total en todo el

proceso es de 85%¹⁶.

3.3.2.- REDUCCION DE NO.

Existen diversos métodos para llevar a cabo dicha reducción; algunos reportes informan las condiciones y cantidades de reactivos que involucran los procesos y otras las formas en que se reactiva el catalizador.

3.3.2.1.- Se emplea una mezcla de H_2 y NO en relación 2:1; égta se introduce a otra que contiene 110 ml de H_2SO_4 , 500 ml de metanol y agua hasta completar 1 litro; se mantiene bajo agitación a una $T = 45^{\circ}C$. La cantidad de catalizador empleada es de 25 g: 1% de Pt sobre grafito.

Cuando se introdujeron 2.76 moles de NO , el producto se filtra y se enfría a una $T = -20^{\circ}C$, el producto obtenido contiene 69.5 g de sulfato de hidroxilamina y 19.4 g de $(NH_4)_2SO_4$.

El rendimiento en el proceso es del 85.2%. El filtrado se recicla y se añade más H_2SO_4 ¹⁷.

3.3.2.2.- El NO puede llevar 1.2% de NO_2 . La velocidad a la que se introduce el gas en este caso es de 75 l/hr, se observó que el NO_2 (así como el O_2 , en otros casos) actúa como

activador del catalizador.

En este proceso se introduce la mezcla de gases NO-NO₂ e H₂ en una solución de H₂SO₄ al 41.12%. La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso es de 40°C.

El rendimiento reportado es de 44Kg de (NH₂OH)₂.H₂SO₄/hr¹⁸.

3.3.2.3.- En otro proceso la temperatura a la que se trabaja fluctua entre 30 y 35°C a la presión atmosférica. Se reportan grandes rendimientos cuando se guarda una relación de volumen H₂/NO en la zona de reacción del rango de 3.5/5¹⁹.

3.3.2.4.- 8.5 m³ de H₂/hr y 3.5 m³ de NO/hr junto con la suspensión catalítica (Pt en carbón activado en solución diluida de H₂SO₄) se inyectan en una cámara para reacción de alta turbulencia, de ahí pasa a una cámara separadora de gases, catalizador y productos; las dos primeras partes se recirculan y se renuevan los reactantes.

Se obtienen 3 ml, por hora, de una solución que contiene 18% de (NH₂OH)₂.H₂SO₄, 5% de H₂SO₄ y 2% de (NH₄)₂SO₄ en la primera separación²⁰.

3.3.2.5.- La reacción se verifica en presencia de CO₂, se mez

clan 12 l/hr de NO, 24 l/hr de H₂ y un 2% de CO₂ con una suspensión catalítica que se compone de 30 g de Pt(1%)-grafito en un litro de H₂SO₄ 4N. La temperatura empleada fué de 40 a 45°C.

En general la concentración de CO₂ debe ser suficiente para ocupar los centros activos del catalizador, es decir, va desde un 0.01 - 2% del volumen de NO usado en la síntesis.

El rendimiento de sulfato de hidroxilamina es de 75% cuando se emplea CO₂ y del 20% en un proceso semejante en donde no se usa CO₂²¹.

3.3.2.6.- El proceso se lleva a cabo en 2 pasos y en dos reactores diferentes:

1) en el primer reactor se tratan el H₂ y el NO con la mezcla catalizadora (Pt-C en solución de H₂SO₄ 4N) a 60°C.

2) los productos del primer reactor se pasan a un segundo reactor, en donde se elimina el catalizador, recirculándose al primer reactor, la mezcla resultante se trata nuevamente con NO y con H₂²².

3.3.2.7.- Para regenerar el catalizador Pt-C de leña activado se trata con (NH₄)₂SO₄, con (NH₄)₂SO₄ en H₂SO₄ y con una sal que produzca H₂SO₃ en medio ácido. Deben eliminarse,

durante la regeneración, agentes que puedan reducir el H_2SO_3 a S^{-2} 23.

3.3.2.8.- Se propuso una síntesis de un catalizador selectivo para sulfato de hidroxilamina. El catalizador es a base de Pt en carbón activado en H_2SO_4 y Te. La fuente preferida de Te para este catalizador es el TeO_2 .

El catalizador se prepara en presencia de sulfato de hidroxilamina. Como el catalizador es selectivo de sulfato de hidroxilamina, se elimina la producción del subproducto indeseable, sulfato de amonio, cuando se utiliza en los procesos de obtención 24.

3.3.2.9.- Otra forma de obtener mejores rendimientos es usando una corriente de N_2 y selenio.

En el proceso se usa una mezcla de 25 l de NO y 75 l de H_2 por hora, la cual se introduce en un reactor a 40°C en donde se encuentra una suspensión catalítica que consta de 14 g de catalizador de Pt(1%)-C de leña activado en H_2SO_4 2N.

La suspensión se agita y se somete a una corriente de N_2 (10 l) a 30°C durante 30 minutos, en seguida se somete a otra corriente de H_2 (20 l) a la misma temperatura durante 15 minutos. Se añade a la suspensión una solución de SeO_2 en H_2SO_4 4.6 N. Se somete

nuevamente a una corriente de H_2 a $30^\circ C$ por 30 minutos. Aquí puede obtenerse producto, con la condición de que la concentración de H_2SO_4 se mantenga constante en el reactor, es decir, debe adicionarse H_2SO_4 cada vez que se renueva el producto, ésto hace que reaccione el 90.5% del NO empleado.

El rendimiento comparativo es:

Usando Se	Sin usar Se
99.5% de $(NH_3OH)_2SO_4$	82.0% de $(NH_3OH)_2SO_4$
0.5% de $N_2O + N_2$	3.1% de $N_2O + N_2$
0.0% de $(NH_4)_2SO_4$	14.9% de $(NH_4)_2SO_4$ ²⁵ .

3.3.2.10.- En este proceso la temperatura fluctua entre 0° y $80^\circ C$ en solución ácida. Como primer paso el catalizador se trata con O_2 o bien con aire; el tratamiento se hace continuamente o intermitentemente en el seno del catalizador, según lo requiera el proceso.

El objeto de este tratamiento es volver a activar el catalizador cuando éste se desactiva. La cantidad de aire o de O_2 necesaria para activar al catalizador es mayor o igual al 1% del volumen de NO empleado ²⁶.

3.3.2.11.- En este proceso la reactivación consiste en una

agitación continua del catalizador en una suspensión acuosa a 40°C en presencia de H_2O_2 diluida.

Las cantidades de reactivos empleados en el proceso son:

catalizador: 25 g de C activado con 1% de Pt suspendido en 1 litro de H_2SO_4 al 20% a una $T = 40^{\circ}\text{C}$.

mezcla $\text{NO}-\text{H}_2$: se introducen a una velocidad de 10 l/hr hasta completar de 4.0 - 4.1 moles de NO .

La temperatura del proceso fluctua de $0 - 80^{\circ}\text{C}$.

Al eliminar el catalizador, éste, se suspende un H_2SO_4 limpio, éste se vierte en 500 ml de H_2O , se añaden 10 ml de H_2O_2 al 3% y se agita la mezcla durante 15 minutos a $T = 40^{\circ}\text{C}$. La acidez también se mantiene constante, añadiendo H_2SO_4 al 40%.

El rendimiento con este método después de 10 ciclos es de 80-90%, lo mismo se obtendría después de 30 ciclos cuando no se emplea H_2O_2 para activar al catalizador ²⁷.

3.3.2.12.- El catalizador en este proceso, se prepara "in situ", reduciendo cualquier sal de Pt con NH_2-NH_2 en presencia de Al_2O_3 como soporte.

No es necesario separar, ni lavar al catalizador de la solución donde se produjo ²⁸.

3.4.- SINTESIS ELECTROQUIMICA DE SULFATO DE HIDROXILAMINA.

La primera celda que se empleó en esta síntesis, contiene un cátodo de tunel, en cuya cámara se encuentra un cátodo de Hg^0 en forma de placa.

Las características de este aparato son:

- operación continua
- alta eficiencia de corriente
- baja caída de voltaje
- buena eficiencia de energía
- espacio efectivo de utilización.

Al seguir el estudio de esta forma de síntesis se determinaron los efectos que tienen sobre ella los diafragmas cerámicos.

Estos diafragmas se someten a un tratamiento previo: primero se secan perfectamente, inmediatamente después se saturan durante 42 horas con vidrio soluble, 24 horas con solución de H_2SO_4 al 20% y finalmente se lavan con agua durante 24 horas.

La celda empleada tiene forma de U. Se usa un cátodo de Hg y un ánodo de Pt, cuyas áreas respectivas son de 0.4 y 0.45 dm^2 .

El electrolito empleado es H_2SO_4 al 30%; para estudios del efecto de la permeabilidad del diafragma sobre la corriente y su eficiencia, también se mezclaron al electrolito 50 g/dm^2 de HNO_3 .

La permeabilidad del diafragma; que puede ser cambiada por

precipitación de diferentes compuestos en los poros del diafragma; causa efectos muy fuertes sobre la electrólisis, es decir, si se reduce la porosidad del diafragma a un cierto nivel aumenta la permeabilidad, sin embargo, la reducción excesiva no la mejora, pero si causa un aumento significativo en la resistividad eléctrica.

Al aumentar el grado de sellado del diafragma aumenta la C.D. del procedimiento, al igual que la caída de potencial a través del diafragma. Para determinar la cantidad de sal obtenida se emplea el método de Raschig ²⁹.

Generalmente la síntesis que se lleva a cabo es la reducción electrolítica de HNO_3 ; esta síntesis se modificó, dicha modificación hace posible obtener una solución con un catolito de sulfato de hidroxilamina y HNO_3 , con un rendimiento alto de cristales aislados de la sal.

El sistema se compone de una celda y un cristizador, los cuales se mantienen a una temperatura de 25°C y 15°C respectivamente, el catolito circula continuamente entre ellos ²⁹.

El catolito se prepara añadiendo HNO_3 continuamente a una solución de H_2SO_4 al 30%; para que la concentración de HNO_3 se mantenga en 50 g/l se maneja una corriente directa en el cátodo de 20 - 40 amp/dm².

Los electrodos empleados generalmente en la síntesis son de

Pt. Sin embargo se evaluó con éxito, el uso de ánodos de grafito recubiertos de PbO_2 .

El depósito de las capas de PbO_2 sobre las barras de grafito se lleva a cabo de la siguiente manera:

soluciones empleadas:

- solución acuosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ al 25%
- solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ al 3%
- solución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aprox., 0.004 moles de $\text{Al}^{3+}/\text{dm}^3$
- solución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ aprox., 0.016 moles de $\text{Mn}^{2+}/\text{dm}^3$.

El uso de cualquiera de estas dos últimas soluciones, suministra a las capas de PbO_2 resistencia al H_2SO_4 y a la mezcla HNO_3 - H_2SO_4 , además evita el rompimiento de los electrodos.

- p-toluen-o-sulfonamida, elimina la oclusión de gas en el PbO_2 .

La corriente óptima para el depósito es de 5 amp/ dm^2 y la temperatura es de 18°C.

Cuando en la síntesis del sulfato de hidroxilamina se usa el ánodo de PbO_2 -grafito, la corriente directa óptima es de 20 amp/ dm^2 ; su potencial bajo condiciones de polarización es más bajo que el del ánodo de Pt, lo cual, es ventajoso desde el punto de vista de la energía del proceso.

Al realizar otras pruebas para reemplazar el ánodo de Pt, se

usó Pb o bien algunas aleaciones que tuvieran el 99% de éste.

Se evaluaron los siguientes ánodos y los siguientes medios:

ánodos.- Pb - 99.99%

Sb - Pb - 1% - 99% su tamaño fue de 12 dm²

Ag - Pb - 1% - 99%

medios.- 1) 20 - 50% de H₂SO₄

2) 20 - 50% de H₂SO₄ y 20 g de HNO₃/l

ambos medios utilizaron corrientes entre 30 y 70 amp/dm² a una

T = 30°C.

Cada ánodo en los dos medio fué sometido a la electrólisis durante 5 horas, después de ésto, los ánodos se trataron de la siguiente manera:

permanecieron durante 48 hrs., con volúmenes iguales de solución saturada de Na₂S₂O₃, luego con una solución de ácido acético/acetato de sodio, posteriormente se lavan con agua y etanol, se secan durante 4 horas, se pesan.

Con el medio (1) las pérdidas de peso fueron respectivamente: 1.9 - 3.0 mg/amp-hr, 1.8 - 2.85 mg/amp-hr y 0.06 - 0.15 mg/amp-hr.

Con el medio (2) la corrosión es mucho mayor, aproximadamente 100 veces más; ésta disminuye cuando se diluye el ácido o bien se disminuye la corriente directa ³⁰.

3.5.1.- PRODUCCION DE CRISTALES PUROS DE SULFATO DE HIDROXILAMINA A PARTIR DE UNA OXIMA.

El proceso se inicia con la producción de la acetoxima, por medio de la reacción de acetona con una solución de grado técnico de sulfato de hidroxilamina en $\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_4$. Se neutraliza la mezcla con NH_4OH , posteriormente la acetoxima se separa en cristales y se hidroliza calentando con H_2SO_4 diluido, con la destilación simultánea de la acetona liberada.

Se obtiene un producto de cristalización de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{SO}_4$ del 92 al 95% al utilizar un dispositivo de paso intermitente. El rendimiento al utilizar un proceso continuo es del 86% ³¹.

En otra forma de llevar a cabo el proceso continuo se destilan una mezcla de acetoxima, H_2SO_4 y H_2O ; se recupera el 95.68% de la acetona. La solución hidrolizada se evapora y el producto (20 g/hr) se cristaliza al añadir etanol al licor madre.

3.5.2.- OTROS PROCESOS DE OBTENCION DE CRISTALES PUROS DE SULFATO DE HIDROXILAMINA.

El sulfato de hidroxilamina se obtiene por la hidrólisis de la disal $(\text{HON})(\text{SO}_3\text{NH}_4)$. La producción total y la pureza del sulfato aumentan por la acidificación preliminar de la disal con oleum.

El rendimiento de la hidrólisis es de un 97 a 99% a un pH en-

tre 0.5 y 1.3 ³².

- Se puede preparar cualquier derivado de hidroxilamina por condensación de oxocompuestos $RR'CO$ con NH_3 para dar:



De manera similar se hicieron reaccionar BzH y PhMe (1:1), se calentaron a 100° con NH_3 ; posteriormente se introdujo a la mezcla 30% de H_2O_2 y se hidrolizó con H_2SO_4 al 10%, obteniéndose así los cristales de sulfato de hidroxilamina.

A partir de ciclohexanona y amoníaco se obtienen los mismos resultados ³³.

- En general para obtener cristales de sulfato de hidroxilamina puros a partir del sulfato ácido, se disuelve el sulfato ácido de hidroxilamina en una solución de alcohol-agua (el contenido de agua en la solución varía entre 4.3 y 15.5% en peso), se deja reposar y después se enfría la mezcla hasta $10^\circ C$ para obtener los cristales.

Cristales grado comercial.- a una mezcla de 402.6 g de la sal ácida de hidroxilamina (fundida) y 25 ml de agua se añaden 400 ml de isopropanol al 80%, se mantiene en reposo 2 horas a una temperatura entre 55 y $65^\circ C$, después se enfría la mezcla a 10° , ya fil-

trados y lavados los cristales con metanol, se secan durante 8 horas a 50°C. El rendimiento de la cristalización es del 93%.

En vez del isopropanol, se pueden usar alcoholes como metanol, propanol y butanol ³⁴.

4.- ANALISIS.

Las sales de hidroxilamina son agentes reductores, en esta propiedad se basan casi todas las técnicas empleadas para su análisis. Las distintas valoraciones usadas son:

4.1.- Valoraciones volumétricas.

4.1.1.- Neutralización del protón liberado en su hidrólisis.

4.1.2.- Oxido-Reducción.

A) Con Br_2 y KBrO_3 como agentes oxidantes.

B) Yodimétricas.

C) Con sulfato cérico.

D) Por el método Sthäler, con exceso de $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ en solución ácida.

E) Por el método de la sal férrica.

F) Con $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

G) Con Ni/Raney en medio alcalino.

H) Con alumbre férrico.

I) Con vanadio y molibdeno de valencias bajas.

J) Con vanadato.

4.2.- Valoraciones instrumentales.

4.2.1.- Valoraciones coulométricas.

A) Método cerimétrico.

B) Método de Kurtnacher y Wagner.

4.2.2.- Valoraciones potenciométricas.

A) Con CuSO_4 en solución alcalina.

B) Con tetraacetato de plomo.

C) Con electrodo selectivo de yoduro.

D) Valoración directa en solución de formaldehído.

E) Con $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en medio fuertemente alcalino.

F) Con una base fuerte.

G) Método de Baudish, J., emplea métodos tanto potenciométricos como conductimétricos y bi-amperométricos, se usan electrodos de bismuto polarizados.

4.2.3.- Valoraciones polarográficas.

A) Determinación por medio de ciclohexanona oxima.

B) Por desoximación de la ciclohexanona oxima y usando $\text{CH}_2 = \ddot{\text{O}}$.

C) Con TiCl_3 usando electrodos de mercurio.

D) Con KBrO_3 en medio ácido.

4.2.4.- Determinaciones espectrofotométricas.

- A) Formación de la p-nitrobenzaloxima, alcalina.
- B) Con NH_4WO_3 .
- C) Usando acetato de etilo y FeCl_3 .
- D) Aprovechando la reacción del Cl_2 con cetoximas.
- E) Formación del $\text{Fe}(\text{HCONOH})_3$.
- F) Método de Berg y Becken.
- G) Idem método C) y añadiendo sulfato de amonio.
- H) Con reactivo de Nessler y ninhidrina.

4.2.5.- Determinación gasométrica.

4.2.6.- Determinación mediante espectros de absorción.

4.3.- Determinaciones cualitativas.

4.3.1.- La literatura reporta 8 métodos diferentes.

4.1.1.- VALORACIONES POR NEUTRALIZACION.

- La determinación de la acidez se llevó a cabo disolviendo de 0.1 a 2.0 g de sulfato de hidroxilamina en agua, se añadió de 1 a 2 ml de acetona neutra, se valoró con NaOH 0.05 N; usando rojo de metilo como indicador ³⁵.

- El siguiente procedimiento no es en sí una valoración, sin embargo, consiste en una neutralización de la sal con NaOH, para un reconocimiento cualitativo posterior de NH_2OH .

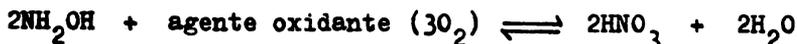
Después de neutralizar con NaOH una solución de sulfato de hidroxilamina, se toman 2 ml de la solución resultante y se ponen en un tubo de ensaye, se añaden 1 mg de nitroprusiato de sodio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) sólido y 1 ml de NaOH 0.1 N, se agita vigorosamente y se calienta, rápidamente, a 100°C en baño de agua. Si la concentración de NH_2OH es mayor o igual al 0.01% de la solución, aparece una coloración magenta característica.

- Para determinar pequeñas cantidades se preparan soluciones estándares de NH_2OH , anaranjado de metilo y fenol ³⁶.

4.1.2.- VALORACIONES OXIDO-REDUCCION.

A) Con Br_2 y KBrO_3 como agentes oxidantes.

La reacción es rápida a temperatura ambiente:



Se procede de la siguiente manera:

En un matraz con tapón se diluyen 25 ml de una solución estandar de $\text{KBr} - \text{KBrO}_3$ (la solución estandar se prepara mezclando 15 g de KBr con 3.35 g de KBrO_3 en un litro de solución, de dicha solución 25 ml son equivalentes a 30 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N), hasta 100 ml, se añade entonces una cantidad definida de sulfato de hidroxilamina (0.01 g a lo más) y 10 ml de H_2SO_4 diluido.

El matraz permanece cerrado y en reposo durante 20 ó 30 minutos, después se adiciona KI y se valora el I_2 producido con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N en presencia de almidón.

La diferencia entre el valor de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ equivalente a la solución usada de $\text{KBr} - \text{KBrO}_3$ y el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la valoración, multiplicada por 0.005 da la cantidad de NH_2OH .

Una modificación al método anterior es sustituir la solución estandar de $\text{KBr} - \text{KBrO}_3$, por una solución alcalina de KBrO_3 libre, que oxida también a la NH_2OH hasta HNO_3 .

Se puede usar cualquier solución de KBrO_3 , pero antes de mezclarla con la sal debe ser acidulada de tal forma que cambie de color amarillo paja a café rojizo de Br_2 .

El KBrO_3 debe estar en exceso; 20 ml de solución de KBrO_3 se mezclan aproximadamente con 75 ml de agua en un matraz con tapón, se añade HCl diluido gota a gota hasta obtener el color café roji-

zo, se añade la sal de hidroxilamina (no más de 0.01 g) ocurre la reacción (5 minutos aprox.) y se añade 1 g de KI y 20 ml de HCl diluido. También se valora el I_2 formado con $Na_2S_2O_3$ 0.1 N y se usa el factor 0.0055 (1 ml 1 N de $KBrO_3 = 0.0055$ g de NH_2OH)³⁷.

En presencia de HCl el BrO_3^- oxida a NH_2OH hasta HNO_3 según la reacción:



El consumo total de BrO_3^- es una medida de la cantidad de NH_2OH ; el BrO_3^- también oxida a NH_2NH_2 hasta N_2 . En muchos casos las sales de NH_2NH_2 e NH_2OH se encuentran mezcladas. Para la identificación de cada sal en la mezcla se trata ésta con 15 a 40 ml de HCl 6 N y un exceso de solución estandar de $KBrO_3$ en una atmósfera de CO_2 .

El N_2 de NH_2NH_2 , se recoge en KOH al 50% y se mide el gas en agua de manera común.

A la solución oxidada se le añade un exceso de KI y se valora el $KBrO_3$ que no reaccionó con la solución estandar de $Na_2S_2O_3$ ³⁸.

B) Para determinar yodimétricamente algunas sustancias reductoras, entre ellas NH_2OH , se practicaron los siguientes métodos:

a) A 10 ml de la sustancia reductora (0.05 N) y 20 ml de una

solución buffer adecuada se le añadieron 20 ml de I_2 (0.05 N). El I_2 en exceso se tituló con $Na_2S_2O_3$.

b) Idem (a), pero en presencia de 1 ml de almidón.

c) Idem (a), pero en presencia de 1 ml de KI al 25%.

d) Idem (a), pero con 1 ml de almidón al 0.5% y 1 ml de KI al 25%.

e) A una mezcla de 10 ml de sustancia reductora (0.05 N) se añaden 20 ml de solución buffer, 20 ml de I_2 (0.05 N), el I_2 en exceso se valorón con $Na_2S_2O_3$ (0.05 N) a un pH menor de 6. El I_2 en exceso también se valorón con As_2O_3 a un pH mayor de 7, en éste método se usó un exceso de As_2O_3 y se retituló con I_2 (0.05 N).

En general se observó que todas las reacciones de sustancias reductoras con I_2 fueron retardadas por el pH, la concentración de I^- y la presencia de almidón.

El efecto catalítico de la concentración de protones en el caso de NH_2OH , no se observó, sin embargo, los resultados para dicho compuesto fueron muy buenos ³⁹.

La determinación yodimétrica en donde se utiliza As_2O_3 para titular el exceso de I_2 , se lleva a cabo de la siguiente forma:

A una muestra que contenga no más de 0.2 g de NH_2OH se añaden 50 a 80 ml de una solución buffer: borax - ácido bórico, después

se añade un exceso medio de una solución estándar de I_2 . Después de 20 minutos se titula el exceso de I_2 con una solución estándar de As_2O_3 , añadiendo almidón hacia el final de la titulación ⁴⁰.

Se hizo también un estudio de las determinaciones yodimétricas de diferentes sustancias reductoras en soluciones acuosas a pH entre 0 y 11, en presencia de buffers de fosfatos, acetatos y carbonatos.

Los procedimientos para las determinaciones son:

- (a) A la mezcla de 1 ml de muestra y 1 ml de la solución buffer de 0.5 a 1.0 M, añada gota a gota una solución de I_2 0.05 N.
- (b) A la misma solución añada 0.1 ml de almidón 0.5%.
- (c) A la mezcla de (a) añada 0.1 ml de solución de KI al 25%.
- (d) A la mezcla de (c) añada 0.1 ml de almidón.

Se realizó entonces una selección del pH y del procedimiento para cada sustancia reductora.

Para NH_2OH sólo o en presencia de vanadio se escogió:

un pH 3-4 para el procedimiento (a),

un pH 5-6 " " " (b),

un pH 4-6 " " " (c),

un pH 5-7 " " " (d).

Para NH_2OH en presencia de $K_4[Fe(CN)_6]$ se escogió:

un pH 5-11 para el procedimiento (d).

Para NH_2OH en presencia de SCN^- :

un pH 3-4 para el procedimiento (a),

un pH 5 " " " (b),

un pH 4-7 " " " (c),

un pH 5-8.3 " " " (d).

En todos los casos el error relativo para mezclas 1:1 es menor del 1% ⁴¹.

C) El sulfato de hidroxilamina se determina con sulfato cérico de la siguiente manera:

A 25 ml de la solución de la sal se añaden 50 ml de una solución 0.1 N de tetrasulfato cerato de amonio $(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4]$ en H_2SO_4 1.0 N y 15 ml de H_2SO_4 6.0 N, se ebulle la solución durante 1 minuto, se enfría diluyéndose hasta 150 ml con agua, se añaden entonces 2 gotas de solución 0.01 N de OsO_4 (como catalizador).

El exceso de tetrasulfato cerato de amonio que no reaccionó, se titula con H_3AsO_3 , usando ferroína como indicador.

La relación $\text{Ce}^{4+}/\text{NH}_2\text{OH}$ es de 2:1.

La presencia de cloruros, la concentración del tetrasulfato cerato de amonio, el tiempo de ebullición y la acidez de la solución afectan la determinación ⁴².

D) Método SthÄler: se basa en la reducción de la NH_2OH a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, con exceso de $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ en solución ácida.

El $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ que no reaccionó, se valora con KMnO_4 .

El método es exacto, el porciento de error que se ha encontrado en las determinaciones fluctua entre 0.1 - 0.2 ⁴³.

E) Por medio del Método de la sal férrica se comprobaban los resultados del método anterior. Dicho método se basa en la oxidación de NH_2OH hasta N_2O por exceso de sal férrica, valorando la sal ferrosa formada con KMnO_4 .

La solución se hierve por unos minutos, para expulsar el N_2O . Un exceso de sal férrica y la presencia de sales de amonio no afectan la reacción.

La valoración con KMnO_4 debe efectuarse hasta que la reacción de oxidación de NH_2OH sea completa. Para obtener buenos resultados es necesario tener un medio ácido ⁴³.

F) Al estudiar la oxidación de NH_2OH con $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, se observó que en soluciones débilmente alcalinas, la oxidación es completa, lo cual se emplea en el análisis de NH_2OH .

El análisis consiste en oxidar a la NH_2OH con un exceso de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; el Fe^{2+} que se produce en la reacción se valora con

una solución de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Se obtuvieron buenos resultados controlando la cantidad de ferricianuro ⁴⁴.

G) Para determinar microcantidades de nitrógeno en sales de NH_2OH y de otros compuestos, se reducen los diferentes grupos funcionales con Ni/Raney en medio alcalino, para desprender NH_3 , el cual se destila. El líquido se colecta en ácido bórico al 4%; se titula posteriormente con HCl 0.01 N.

Así se han cuantificado los sulfatos de NH_2OH y de NH_2NH_2 . La desviación estándar fue de 0.1 - 0.3% ⁴⁵.

H) Otra posibilidad para cuantear NH_2OH utilizando Fe^{3+} como agente oxidante es:

A una solución de NH_2OH añadir no menos de 4 veces el peso teórico de solución de alumbre férrico. Ajustar el pH a 1.8 con HCl 0.1 N y CH_3COONa 1.0 N. Calentar la solución durante 10 minutos, enfriar y valorar el Fe^{3+} que no reaccionó con EDTA 0.01 M usando variamina azul B como indicador.

La cantidad de Fe^{3+} reducido es equivalente a la cantidad de NH_2OH que existe en la muestra.

Los iones cloruro, sulfato, nitrato y acetato no interfieren

en la determinación, sin embargo, los iones fluoruro, fosfato, oxalato, citrato, tartrato y otros agentes oxidantes y reductores si interfieren fuertemente en la determinación ⁴⁶.

I) El sulfato de hidroxilamina se determina volumétricamente con V y Mo de valencias bajas.

Para obtener V^{2+} , se reduce el V^{5+} en solución ácida con Zn amalgamado líquido en atmósfera de CO_2 .

Antes de eliminar la amalgama, añadir la sal de hidroxilamina después adicionar H_2SO_4 (solución 1.0 N). La solución se calienta en baño María de 5 a 10 minutos, se deja reposar 5 minutos.

El V^{2+} que no reaccionó se titula con $KMnO_4$ de concentración conocida, y se calcula la cantidad de NH_2OH .

También puede usarse V^{3+} , que se prepara al oxidar V^{2+} con H_2O_2 (esta oxidación es difícil de llevarse prácticamente) ⁴⁷.

De la misma manera el sulfato de hidroxilamina se valora con Mo^{3+} , el cuál se obtiene, al reducir Na_2MoO_4 en presencia de H_2SO_4 diluido y Zn amalgamado en atmósfera de CO_2 .

A la solución de Mo^{3+} añadir la sal de hidroxilamina y una solución de Na_3VO_4 . Calentar a $100^{\circ}C$ durante 10-15 minutos. Enfriar la solución y el Mo^{3+} que no reaccionó, se valora con $KMnO_4$ y se calcula la cantidad de NH_2OH ⁴⁸.

J) Otra determinación cuantitativa de sulfato de hidroxilamina con V es la siguiente:

A 10 ml de una solución 0.1 M de la sal se añade una mezcla de 20 ml de H_2SO_4 18 N y 10 ml de solución de vanadato 0.1 N.

Mantener la solución durante 20-30 minutos con agitación ocasional y valorar el exceso de VO_3^- con solución de sal de Mohr 0.1 N.

El error es de 1 a 3% ^{49,50}.

4.2.1.- VALORACIONES COULOMETRICAS.

En toda determinación coulométrica, una solución normal (1 N) de un electrolito requiere 96,494 coulombios de corriente para efectuar la electrólisis completa de 1 litro de disolución. Entonces, la concentración de cualquier sal se puede determinar teórica y experimentalmente, midiendo la cantidad de corriente necesaria para efectuar su descomposición electrolítica completa, de tal manera que se produzca un 100% de corriente.

Para realizar dicha determinación es necesario establecer 2 condiciones:

1° que sólo ocurra la descomposición requerida, mientras exista una cantidad apreciable de sustancia original en la solución.

2° tener alguna forma de reconocimiento del punto final; ésta debe ser proporcionada por la medida de la cantidad de corriente.

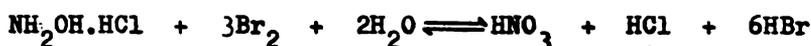
El método se aplica a diversas sustancias, que tengan reacciones bien definidas con uno de los productos de la electrólisis, después de que se ha añadido un electrolito adecuado ⁵¹.

A) Método cerimétrico. Una de las formas para determinar NH_2OH por el método coulométrico, es la cerimetría.

El proceso es indirecto: se ebulen NH_2OH y H_2O_2 con una solución de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ en H_2SO_4 1.0 N, el Fe^{2+} producido, se determina, con exactitud del 1%, con Ce^{4+} electrogenerado (usando una corriente constante de 9.8 miliamperes).

Al determinar la cantidad de Fe^{2+} formado y conociendo la cantidad de Fe^{3+} inicial, conocemos entonces la cantidad de NH_2OH ⁵².

B) Método de Kurtenacher y Wagner: se basa en la reacción cuantitativa que ocurre entre el Br_2 e NH_2OH . La reacción es la siguiente:



Se efectúa la electrólisis de una solución que no contenga más de 0.008 g de NH_2OH a una temperatura que varía entre 60 y 65°

en presencia de (2 g) de KBr, empleando una corriente de 0.4 amperes y 4.4 volts. Se emplean electrodos de Pt; el cátodo se mantiene en rotación.

Tan pronto como el color del electrolito indica la presencia de Br_2 (en exceso), la electrólisis se suspende y se determina el Br_2 yodométricamente. El método también es indirecto.

4.2.2.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS.

Existen varias formas de determinación por este método.

A) Con CuSO_4 en solución alcalina.- La oxidación de NH_2OH con CuSO_4 amoniacal a 90°C se lleva a cabo potenciométricamente, usando electrodos de Pt o Cu como electrodos de medida y como electrodo de referencia el de Calomel $\text{Pt} \text{ Hg} \left| \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \right| \text{KCl (1M)} \parallel \text{Cu}^{1+} \text{ (1M)} \left| \text{Cu}^{2+} \text{ (1M)} \right| \text{Pt}$.

El Cu^{2+} se reduce completamente a Cu^{1+} (se precipita como Cu_2O o se produce el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$). Cuando la reducción es completa sufre una disminución en su potencial ⁵³.

La NH_2OH se oxida a N_2O . Se recomienda llevar a cabo la valoración en atmósfera de nitrógeno.

B) Con tetraacetato de plomo.- Con este método se estandariza

zan muestras de soluciones de NH_2OH (0.08 - 0.5 N) ⁵⁴.

La valoración se efectúa con solución de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ en CH_3COOH . Se utilizan electrodos de Pt, tratados previamente de diversas formas. Se determinó la relación entre las condiciones de valoración y el error. La determinación de la concentración de NH_2OH se efectúa con un error de 1% y una desviación estandar relativa de 0.2%.

C) Con electrodo selectivo de yoduro.- El método se aplica a aquellos reductores que tienen una reacción estequiométrica con I_2 .

La oxidación se lleva a cabo con una solución etanólica de I_2 ; la concentración de yoduros que se obtienen de la reacción se mide con un electrodo selectivo de yoduros.

Las concentraciones que se pueden determinar por este método varían de 5×10^{-7} a 10^{-3} M. El límite de determinación para el $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ es de 17 ng/ml.

Se considera un método directo. El índice de error es de 2 a 3% para soluciones 10^{-5} N.

D) Cuando el sulfato de hidroxilamina es un componente de las soluciones empleadas para procesos fotográficos y quiere ser analizada, se efectúa una titulación potenciométrica directa (ya sea con solución etanólica de I_2 o con $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en solución de for

maldehido. La determinación puede verificarse en presencia de sulfuros.

E) Con $K_3[Fe(CN)_6]$ en medio fuertemente alcalino.- NH_2OH se determina por una titulación potenciométrica directa con ferricianuro de potasio 0.1 M en solución de KOH (10 - 25%)⁵⁵.

F) Con una base fuerte.- En esta determinación la base puede ser añadida o bien ser generada coulométricamente.

Quando se usa la generación coulométrica se emplean electrodos de bismuto polarizados para detectar el punto final.

Las concentraciones de las sales que pudieron ser determinadas, con un error relativo de $\pm 0.7\%$, fueron:

6.92 mg de $NH_2OH.HCl$ y 8.01 mg de $NH_2OH.1/2H_2SO_4$ ⁵⁶.

G) El sulfato de hidroxilamina también se determina empleando el método de Baudish, J., que consiste en la titulación con soluciones de $Ba(NO_3)_2$ y $Pb(NO_3)_2$.

Emplea métodos tanto potenciométricos, como conductimétricos y biamperométricos (usando electrodos de bismuto polarizados)⁵⁷.

4.2.3.- VALORACIONES POLAROGRAFICAS.

Se llevan a cabo generalmente por medio de la determinación de la ciclohexanona oxima.

A) Una posibilidad es efectuando primero la reacción de oximación, con una concentración de ciclohexanona, conocida.

Después de la oximación se obtienen las ondas polarográficas de la ciclohexanona que se empleó en la oximación y de la ciclohexanona oxima, se comparan ambas ondas polarográficas y por diferencia se determinan las ondas polarográficas producidas por NH_2OH ⁵⁸.

B) En una segunda manera de determinación, se procede a desoximar la ciclohexanona oxima, usando un doble exceso de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en NaOH (0.1 - 0.4 N), se acidula posteriormente y se adiciona $\text{CH}_2 = \text{O}$, para formar un soporte (o algún aducto, no se tiene mayor información) del tipo $\text{NH}_2\text{OH} - \text{MCH}_2 = \text{O}$.

En esta determinación se usa una onda que tiene un $E_{1/2}$ igual a -0.45 volts; también se determinan polarográficamente la ciclohexanona oxima y la NH_2OH por diferencia ⁵⁹.

Esta determinación se fundamenta en el aumento de la actividad polarográfica de los compuestos debido a su reacción con el formaldehído.

Para dicha determinación, se disuelven 0.5 g de ciclohexano-

maxima en pocos ml de agua, se añaden 8 ml de NaOH 0.1 N, un doble exceso de $K_3[Fe(CN)_6]$ y se deja reposar 10 minutos. Se añaden entonces 10 ml de H_2SO_4 5 N y 5 ml de $CH_2 = O$ (30 - 40%), se diluye con agua hasta 50 ml y se polarografica.

La sensibilidad del método es de 0.05%. El error relativo es de 2.7%. El tiempo que toma la determinación fluctúa entre 15 y 20 minutos; ya que, la reacción de NaOH y $CH_2 = O$ procede muy lentamente ⁶⁰.

C) NH_2OH se valora también por titulación polarográfica con $TiCl_3$ 0.1 N en ácido oxálico 0.2 M a una temperatura de $50^\circ C$, usando electrodos de mercurio.

D) También se procede a valorar por medio de una titulación con $KBrO_3$ 0.1 M en HCl 2.0 M, en presencia de 2 ml de KBr al 40%, a una temperatura entre 60 y $70^\circ C$, empleando un electrodo rotatorio de Pt ⁶¹.

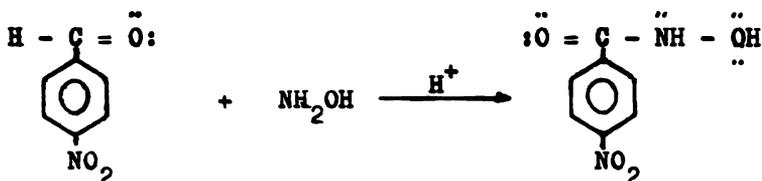
4.2.4.- DETERMINACIONES ESPECTROFOTOMETRICAS.

A) La NH_2OH y las oximas en general se cuantean espectrofotométricamente basándose en el siguiente principio:

El p-nitrobenzaldehído reacciona con NH_2OH o bien con oximas (de menor reactividad) para formar la p-nitrobenzaloxima; la reacción se cataliza con ácidos.

La solución alcalina de p-nitrobenzaloxima, posee una absorción máxima en 368 $\text{m}\mu$, y su absortividad molar es de 1.4×10^4 .

La determinación se hace por comparación con una curva patrón. La reacción antes mencionada es la siguiente ⁶⁴:



B) Cuando NH_2OH se hace reaccionar con un exceso de NH_4WO_3 en solución y $(\text{HOCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ en Na_2CO_3 (0.5 - 3.0 M) para formar un complejo ternario colorido, se determina espectrofotométricamente en 510 nm con un error de $\pm 2.6\%$.

El color del complejo es estable por varios días. El método es útil para la determinación de NH_2OH en reveladores de color.

En la determinación no interfieren: N_2H_4 , $\text{SO}_3^{=}$, Br^- , $\text{CO}_3^{=}$ y $\text{S}_2\text{O}_5^{=}$ (pirosulfito). Impiden la formación del complejo colorido:

HCO_3^- y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ⁶⁵.

C) En reveladores de color $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ se determina también de otra forma:

A 20 ml del revelador añadir 4 ml de NaOH al 10%, agitar vigorosamente con 1 ml de acetato de etilo, hasta que el éster ya no se separe. Acidificar la mezcla con 20 ml de HNO_3 al 25%.

Filtrar, el filtrado se diluye hasta 400 ml. A 200 ml de esta solución añadir 1 ml de solución de FeCl_3 al 30% resultando una solución roja, cuya extinción se determina en un colorímetro.

La ley de Lambert - Beer es válida para concentraciones de NH_2OH entre 0.2 y 1.0 g/l ⁶⁶.

D) También se ha estudiado la reacción del Cl_2 con cetoximas. La reacción forma un derivado cloronitroso intensamente azul: $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl})\text{NO}$, éste se aprovecha en la determinación colorimétrica.

Los derivados de aldoximas son de otro color, de fórmula: $\text{RC}(\text{Cl})\text{:NOH}$, pero se puede aprovechar el método analítico ⁶⁷.

E) Otra reacción estudiada es la de NH_2OH con $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ y $\text{S}_2\text{O}_6^{=}$ (ditionato), para dar el ácido formohidroxámico, el cual se combina con Fe^{3+} para dar: $\text{Fe}(\text{HCNOH})_3$ de color intenso.

La extinción se determina en un fotocolorímetro usando un filtro del número 520. En este caso la Ley de Lambert - Beer es válida para soluciones que contengan de 20 - 200 μ g de $\text{NH}_2\text{OH}/\text{ml}$.

La solución testigo se prepara mezclando 1 ml de HCHO al 40%, 1 ml de Fe_2O_3 al 0.05% y diluyendo hasta 5 ml. Añadir 0.1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$, agitar y dejar en reposo durante 15 minutos en baño María a una temperatura entre 35 y 40°C, para desarrollar el color.

En la prueba interfieren arsenatos, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, cinamaldehído, salicilaldehído y vainillina ⁶⁸.

F) El método de Berg y Becken, determina NH_2OH con 8-quinolinol. Este método es fotométrico y cuantea de 0.2 a 100 μ g de ésta. El pH ideal va de 10 a 11.5; las sales de amonio interfieren cuando se encuentran en más de 1000 partes por millón ⁶⁹.

G) Dentro de las formas para conocer el contenido de sulfato de hidroxilamina en reveladores de color incluyen métodos gasométricos (determinación como N_2 o NH_3), acidimétricos (después de la reacción con CH_2O) o bien colorimétricos (formación de complejos con metales pesados de ácidos hidroxámicos).

Otro método colorimétrico es el siguiente:

Un volumen de revelador se acidula con HNO_3 , se agita con

carbón, se filtra posteriormente y se toma una alícuota; a la cual se le trata con NaOH y acetato de etilo para formar la oxima correspondiente: $\text{CH}_3 - \text{C}=\text{O} - \text{NH}\ddot{\text{O}}\text{H}$.

Esta oxima con Fe^{3+} en solución de HNO_3 da un color proporcional a la concentración de NH_2OH .

Se analizaron 5 muestras que contenían de 0.5 a 2.0 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{l}/2\text{H}_2\text{SO}_4$, 3 veces cada una y se obtuvo un error relativo de $\pm 5\%$. Recomiendan usar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ en H_2SO_4 en vez de FeCl_3 .

El volumen de la muestra del revelador fue de 50 ml, se adicionan 20 ml de HNO_3 al 25%, filtrar la solución con 2.5 g de filtro acanalado. Del filtrado se toma una alícuota de 10 ml, añadir 5 ml de NaOH al 10% y 1 ml de acetato de etilo absoluto, agitar vigorosamente durante 1 minuto. Después se añaden 12 ml de HNO_3 al 25% y 12 ml de la mezcla antes indicada (solución de Fe^{3+}).

La mezcla permanece en reposo durante 5 minutos. Se lee la absorbancia en un fotocolorímetro FeK - M y se compara con la curva de calibración previamente elaborada.

La preparación de la curva de calibración consiste en usar 4 soluciones de revelador de color que contengan 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g de $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ y a c/u añadirle las demás soluciones para que se lleve a cabo la reacción completa.

Para preparar la solución de Fe^{3+} se emplean 43 g de sulfato de amonio y 130 ml de H_2SO_4 al 16% y se diluye todo a 1 litro ⁷⁰.

H) La hidroxilamina forma complejos coloridos y brillantes con el reactivo de Nessler (K_2HgI_4), I_2 y ninhidrina, lo cual se aprovecha para su determinación.

Para concentraciones de 1 - 10 μg de NH_2OH , se diluye un volumen del reactivo de Nessler con un volumen de agua y 4 2/3 volúmenes de NaOH 2.5 N.

Se mezclan la solución muestra que contenga de 0.1 a 1 mg de NH_2OH y un volumen igual de HClO_4 al 4%. Si hay residuos orgánicos o de otro tipo centrifugar la solución. De la solución, ya centrifugada, se toman 0.6 ml y se añaden a 4.7 ml de agua y 0.2 ml del reactivo de Nessler. Conservar en reposo 2 minutos, para precipitar. Redissolver el precipitado con 0.5 ml de HCl 1 N y dejar nuevamente en reposo durante 60 minutos.

Se mide posteriormente la absorbancia a 420 $\text{m}\mu$, previa obtención de la curva de calibración, tratando los estándares igual que la muestra.

El artículo reporta el tipo de compuestos y de compuestos de coordinación que se forman, así como, sus modificaciones en las absorbancias ⁷¹.

4.2.5.- DETERMINACION GASOMETRICA DE HIDROXILAMINA.

Se prepara primero el compuesto $(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH})_2$, disolviendo 42 g de ácido oxálico en 80 ml de agua a 90° , se añaden 46.5 g de la sal de hidroxilamina y 47 g de K_2CO_3 .

Al tener ya la sal, oxidar una mol de ésta, en solución neutra con KMnO_4 , para obtener 22.4 l (equivalente a una mol de gas) de N_2 y N_2O ; también se forma algo de CO_2 . Esta oxidación se lleva a cabo en un urómetro, el KMnO_4 (al 30%) se añade muy lentamente hasta que persista un color rosa tenue.

Extraer el exceso de KMnO_4 y adicionar 1 ml de KOH al 80% para absorber el CO_2 producido; proceder entonces a leer el volumen de gas a 25°C y 760 mmHg.

Las relaciones empleadas para calcular la cantidad de la sal son:

$$g (\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH})_2 = n \times 0.006961$$

$$g (\text{NH}_2\text{OH}) = n \times 0.002945$$

en donde n es el volumen de gas leído.

La exactitud del método es de 0.5%.

4.2.6.- ESPECTROS DE ABSORCION.

Al estudiar los espectros de absorción de algunos compuestos de nitrógeno en el rango de 0.8 y 1.2μ se observó la influencia

de la temperatura y la desaparición de la banda en 1.04μ debida a nitrógeno de NH_3 y anilina.

Estas bandas de N-H se observan (con más o menos desplazamiento) en todas las amidas y aminas, sin embargo, en el caso de las sales de amonio, cloruro de hidroxilamina, hidrazina, diaminofenol y las aminas de Co, Cu y Ag, la banda de N-H desaparece o es muy débil. Este fenómeno de "disimulación" ocurre siempre, cuando el nitrógeno está tetracoordinado; la presencia o ausencia de dicha banda nos sirve para determinar la estructura desconocida de los derivados de nitrógeno.

Este fenómeno de disimulación se observa también en raman.

La influencia de grupos cercanos a N-H también se hace evidente por el desplazamiento de la banda en I.R., este efecto se basa en la polaridad de los radicales perturbantes ⁷³.

El espectro en I.R., nos da información sobre la estructura molecular de hidroxilamina, así como de algunas propiedades termodinámicas.

Según los espectros se decidió que la molécula es unsimétrica top, (asimétrica), del grupo C_3 y que coexiste en las formas cis y trans.

También nos da los valores del momento de inercia, la constante rotacional y los parámetros moleculares.

El espectro se obtuvo en los estados sólido y gaseoso, en un rango de 1.5 a 2.5 μ .

Las funciones termodinámicas de la sustancia en estado gaseoso se determinaron para intervalos de temperaturas de 298.16 a 1200°K.

La distancia entre N - H es de 1.46 Å. Las distancias O - H y N - H tienen valores aproximados a estos enlaces en agua y en amoníaco respectivamente ⁷⁴.

El espectro de I.R., también da información sobre el ión NH_4^+ , en el sulfato de hidroxilamina, en base a la deformación N - H en la banda para NH_4^+ .

El % en peso de NH_4^+ , se determina por medio de una curva de calibración obtenida con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0 - 0.3% de NH_4^+). Se observa la diferencia entre la absorbancia de la línea base (1450-1350 cm^{-1}) y la absorbancia máxima (1400 cm^{-1}) ⁷⁵.

También se corrieron los espectros I.R., de películas delgadas de NH_2OH y ND_2OH a temperaturas de -78° y -190° en la región de 4000 - 4500 cm^{-1} . Resultaron 2 tipos diferentes de espectros:

a -190° el espectro mostró bandas extensas sobrepuestas.

a -78° el espectro mostró bandas más angostas; algunas de ellas se separan en dos o más componentes distintos. Este espectro es representativo de la estabilidad del cristal a bajas temperatu-

ras; aunque no pudo ser correlacionado con la amina oxidada de la NH_2OH .

Presenta señalamientos vibracionales, asociándolos con una simetría C_8 . Indica que si los isómeros cis y trans rotacionales coexisten en el sólido, éstos deben poseer casi el mismo potencial de energía, o bien, un potencial muy alto que interfiere entre ellos.

La vibración de alargamiento $-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ en el sólido (2867 cm^{-1}) indica un enlace muy fuerte de hidrógeno, con una energía de 13 Kcal/mol aproximadamente ⁷⁶.

4.3.- DETERMINACIONES CUALITATIVAS.

Existen varios métodos para determinar cualitativamente hidroxilamina con diferentes grados de sensibilidad ⁸¹:

A)	REACTIVOS	SENSIBILIDAD
1)	nitroprusiato de sodio	0.1 g/l de NH_2OH
2)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{FeCl}_3$	0.005 "
3)	diacetilmonoxima + Ni	0.002 "
4)	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.002 "
5)	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{MnS}$	0.00047 "
6)	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO} + \alpha\text{-naftol}$	0.0001 "
7)	reactivo de Griess	0.000003 "
8)	salicilaldehido + Cu^{2+}	-

El método (6) se desarrolló para un análisis cuantitativo de la siguiente manera; las soluciones requeridas son:

a) $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}$: 0.37 g en 1000 ml de alcohol al 96%.

b) $\alpha\text{-naftol}$: 0.29 g en 1000 ml de agua acidulada con 5 gotas de HCl.

c) solución de NaOH 0.5 N.

d) solución diluida de una sal de magnesio.

Medir 20 ml de la solución que contiene la sal de hidroxilamina, neutralizar con 2 ml de NaOH 0.5 N. A esto añadir una mezcla fresca de 3 volúmenes de $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}$ y 2 volúmenes de $\alpha\text{-naftol}$.

Aparece inmediatamente una coloración amarillo-naranja, aunque sólo estén presentes trazas de NH_2OH . La reacción es más sensible cuando se añaden 1 ó 2 gotas de una solución de Mg, el color obtenido es más rojo. La materia colorante roja es adsorbida por el compuesto de Mg, generalmente $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y se forma un precipitado rojo, separándose rápidamente del líquido sobrenadante amarillo.

En ausencia de NH_2OH el precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es amarillo.

B) Otras pruebas cualitativas son:

1) para distinguir entre $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ y NH_2OH , se procede a tratar 12 μg o menos del agente reductor con gotas del reactivo para obtener el azul de molibdeno ⁸².

2) con el reactivo de Elcom ⁸³.

C) Con $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$, la reacción se lleva a cabo con el grupo ciano del compuesto de coordinación y da un color amarillo pálido. Se hace incapié en la reacción del complejo con NH_2OH , porque el nuevo compuesto de coordinación formado sirve para identificar otros compuestos. La reacción de formación de dicho compuesto de coordinación con hidroxilamina se conoce como reacción de Ishidate-Sakaguchi:



Los compuestos que pueden ser identificados con este compuesto de coordinación son:

COMPUESTO	COLORACION
Ph-NH ₂	rosa
Acido antranílico	rojo luminoso
p-H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂	verde
p-O ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	verde
Ph-N(CH ₃) ₂	verde
Ph-N(CH ₂ -CH ₃) ₂	verde
8-hidroxiquinolina	verde
piperidina	rosa ⁸⁴ .

D) NH₂OH en medio básico (soluciones amoniacales) al reaccionar con soluciones amoniacales de ferrocianuro de cobre II, da un precipitado de la sal cuprosa (blanco). Se puede detectar 0.2 g de hidroxilamina en una dilución de 1 - 250000.

E) Con una solución 0.5 N de CuSO₄ gota a gota en una solución 1 N de Na₄P₂O₇, hasta obtener un color azul claro. A ésta se le añade unas gotas, poco a poco, de una sal saturada de p-dimetilaminobencilidenrodamina en acetona, el reactivo se pone en reposo medio día. La prueba con NH₂OH da una mancha roja o rojo-naranja.

Esta prueba se desarrolla en papel cromatográfico. El reactivo es muy sensible.

F) La prueba consiste en que el sulfato de hidroxilamina clarifica (formando una mancha blanca), el papel cromatográfico impregnado de PbO_2 o bien de Tl_2O_3 ⁸⁵.

G) NH_2OH se detecta por la evolución de NH_3 , cuando se le adiciona Na_2CO_3 , $C_6H_{12}O_6$ y $FeSO_4$ ⁸⁶.

H) Cuando NH_2OH y N_2H_4 se encuentran mezclados se pueden identificar y separar por cromatografía en papel, usando solventes ácidos. Generalmente se usa como revelador cloruro de picrilo ⁸⁷.

5.- USOS.

Como podemos ver a continuación el sulfato de hidroxilamina es una sal que tiene muchos usos en varias ramas de la tecnología y de la investigación científica química.

Algunos de sus principales usos son los siguientes:

5.1.- En reacciones de adición.

5.1.1.- Reacciones de adición a ácido cinámico y sus homólogos.

5.1.2.- Reacciones de adición a ácidos cinámicos, los cuales tienen un grupo furano como sustituyente.

5.1.3.- Reacciones de adición a derivados de tagetona.

5.2.- En la formación de Nuevos Compuestos.

5.2.1.- Obtención de derivados de hidroxipiridina.

5.2.2.- Síntesis de benciliden ureas (nitrones).

5.2.3.- Preparación de ácido sulfámico a partir de hidroxilamina y SO_2 .

5.2.4.- Formación de oximas.

5.2.4.1.- Obtención de intermediarios para síntesis de lactamas o nylon 612.

5.2.4.2.- Obtención de oximas del tipo: $RCH:NOH$ en donde $R = Pr$ y Ph .

5.2.4.3.- Obtención de α -oximas y α -hidroxil-

aminooximas.

5.2.4.4.- Otras oximas.

5.2.5.- Formación de isoxazolonas e isoxalonimidas.

5.2.6.- Formación de azo-imidas, cianuros, tiazoles, aminas, ácidos sulfónicos, hidroxibenzonitrilos.

5.2.7.- Formación de hidroxilaminocumarinas.

5.2.8.- Formación de compuestos inorgánicos.

5.2.9.- Obtención de hidroxilamina, a partir de sulfato de hidroxilamina.

5.3.- Obtención de compuestos de coordinación.

5.3.1.- De paladio.

5.3.2.- De platino.

5.3.3.- De molibdeno (VI).

5.3.4.- De vanadio.

5.3.5.- De NO.

5.4.- Tratamiento de metales y aleaciones.

5.4.1.- Recubrimiento de superficies ferrosas con fosfatos.

5.4.1.1.- Tratamiento de Ti y sus aleaciones con sulfato de hidroxilamina como anticorrosivo.

5.4.1.2.- Condiciones y eficiencia de la protec

ción anódica de aceros inoxidables en sulfato de hidroxilamina.

5.4.2.- Obtención de metales.

5.4.2.1.- Obtención de Cu a partir de CuSO_4 , reduciéndolo con sulfato de hidroxilamina.

5.4.2.2.- Reducción de sales de Ag^+ con sulfato de hidroxilamina.

5.4.2.3.- Obtención electroquímica de manganeso.

5.5.- Tratamiento de textiles.

5.5.1.- Tratamiento de lana y otras fibras naturales con sales de hidroxilamina de ácidos minerales fuertes.

5.5.1.1.- Terminado y teñido de fibras proteicas. Método para prevenir el deterioro óptico de hilos de seda tin-weighted.

5.5.1.2.- Teñido multicolor de lana.

5.5.2.- Termofijación del teñido de tejidos de poliéster-algodón en una mezcla de colorantes de tina y dispersos.

5.5.2.1.- Acetilación de hilazas de algodón.

5.5.3.- Tratamiento de fibras sintéticas.

5.5.3.1.- Tratamiento de la fibra para lograr un mejor teñido y prevenir decoloración.

5.5.3.2.- Estabilización y control de calidad en el acabado de fibras acrílicas.

5.5.3.3.- Tratamiento de fibras acrílicas para la obtención de fibras resistentes a la luz, al fuego, al manchado y con propiedades de absorción de agua.

5.5.4.- Blanqueo de textiles.

5.5.4.1.- Detergentes con propiedades blanqueadoras.

5.5.4.2.- Detergentes enzimáticos.

5.6.- En alimentos.

5.6.1.- Preservación de alimentos naturales. Preservación de cualidades organolépticas y de vitamina "C" contenida en fresas congeladas.

5.7.- Fotografía.

5.7.1.- Cinética del revelado fotográfico y eliminación de aldehídos en materiales fotográficos.

5.7.2.- Reveladores fotográficos.

- 5.7.3.- Tratamiento de desechos fotográficos.
- 5.8.- Papel y celulosa.
 - 5.8.1.- Producción de pulpa Kraft.
 - 5.8.2.- Aceleración del envejecimiento de la celulosa alcalina.
- 5.9.- Síntesis, purificación e identificación de diversos compuestos.
 - 5.9.1.- Métodos de laboratorio para obtener ácidos alquilhidroxámicos.
 - 5.9.2.- Método de control automático en la preparación de ciclohexanona oxima.
 - 5.9.3.- Saponificación de grasas. Síntesis de los ácidos estearinhidroxiámico; oleinhidroxiámico y pan teinhidroxiámico.
 - 5.9.4.- Síntesis de ácidos hidroxámicos a partir de ácidos orgánicos y sales de hidroxilamina.
 - 5.9.5.- Preparación de pastas lubricantes a base de disulfuro de molibdeno.
 - 5.9.6.- Purificación del ácido ter-ftálico.
 - 5.9.7.- Identificación de cetonas.
- 5.10.- Aplicaciones analíticas y aspectos teóricos.
 - 5.10.1.- Titulación amperométrica. Determinación de Tl

(I) en solución de NaOH, en presencia y en ausencia de Zn.

5.10.2.- Determinación de V en aleaciones de uranio.

5.10.3.- Determinación de vanadio.

5.10.4.- Determinación colorimétrica de succinonitrilo y sus mezclas con L-glutamina por medio de la reacción de sulfato de hidroxilamina y FeCl_3 .

5.10.5.- Reacción de haluros de alquilmagnesio con hidroxilamina.

5.10.6.- Estructura de la hidroxilamina.

5.10.7.- Oxidación de sustancias nitrogenadas.

5.10.8.- Similitudes estructurales y químicas de H_2O_2 , NH_2OH y N_2H_4 .

5.10.9.- Fotólisis de NH_2OH .

5.10.10.- Reducción de sulfato de hidroxilamina en cátodos de cobre.

5.11.- Actividad tóxica del sulfato de hidroxilamina.

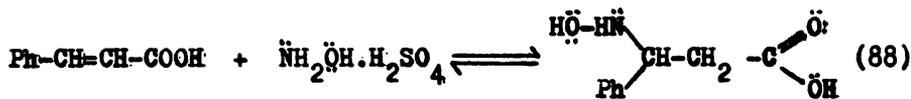
5.11.1.- Acción tóxica del sulfato de hidroxilamina en organismos animales.

5.11.2.- Otros comportamientos del sulfato de hidroxilamina en seres vivos.

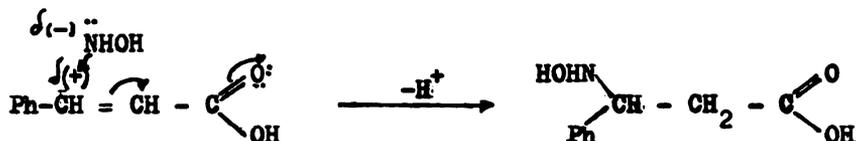
5.12.- Aplicaciones pedagógicas.

5.1.1.- REACCIONES DE ADICION A ACIDO CINAMICO Y SUS HOMOLOGOS.

La reacción de sulfato de hidroxilamina con ácido cinámico es la siguiente:

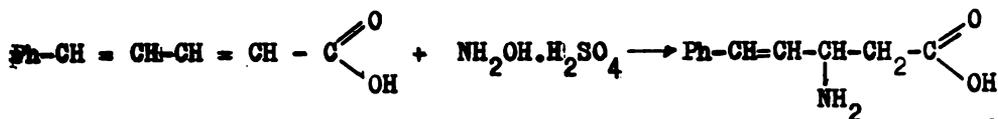


el producto de la reacción es el ácido β -hidroxilamino- β -fenilpropiónico. El mecanismo de reacción que se propone es la adición a un alqueno simétrico con la respectiva influencia del grupo carbonilo sobre la doble ligadura de la siguiente forma:



De este ácido se preparan otros derivados, los cuales presentan aplicaciones como reductores fuertes y algunos como explosivos, v.g., el ácido β -hidroxilnitrosoamino- β -fenilpropiónico ^{89,90,91}.

El sulfato de hidroxilamina también toma parte en reacciones de adición a compuestos homólogos al ácido cinámico y en general sobre compuestos que tengan una o más dobles ligaduras, que pueden estar conjugadas, v.g., la obtención del ácido β -amino- β -ciname-nil propiónico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Se añade el ácido cinamenilacrílico al sulfato ácido de hidroxilamina en una mezcla metanol-agua hirviendo, la adición debe ser muy lenta ⁹².

Otra reacción con compuestos de este tipo es la obtención de la cinamenilacrilicohidrazida ⁹³;



sin embargo, aquí se observa que no hay adición a la doble ligadura, la reacción se efectúa con el grupo carbonilo.

En todas estas reacciones se ha querido encontrar alguna relación general entre la constitución del ácido α, β insaturado, de fórmula general: $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ y su poder activo, sin embargo, tal generalización no se ha logrado a partir de los resultados obtenidos; lo que se ha podido reunir son las siguientes conclusiones:

- los ácidos α, β insaturados, sus ésteres, anhídridos, amidas y ácidos hidroxámicos, añaden sulfato de hidroxilamina de tal manera que hasta el producto final se afecta el grupo $\text{C}=\text{C}$.

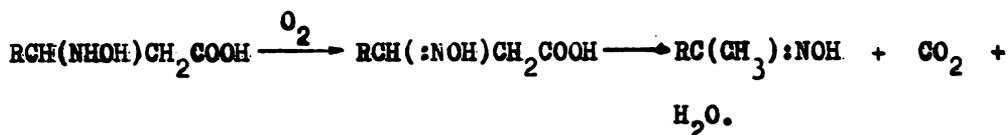
- los derivados de ácidos, nitrilos y aldehídos, añaden el grupo hidroxilamina en los grupos $-\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{O}$: respectivamente.

- los hidrocarburos insaturados, los ácidos α, β insaturados, los alcoholes y los ω -halógenos-esteroles no añaden el grupo hidroxilamina ni aún tratándolos con sulfato de hidroxilamina.

Estudiando las opiniones de Worländer sobre la reactividad de los grupos $\text{>C} = \text{C} \text{<} \text{ y } \text{>C} = \ddot{\text{O}}$: en el sistema $\text{>C} = \overset{\overset{\ddot{\text{O}}}{\text{C}}}{\text{C}} - \overset{\overset{\ddot{\text{O}}}{\text{C}}}{\text{C}} = \ddot{\text{O}}$, se observa que solamente se añade un grupo fuertemente positivo y de una polaridad ligeramente pronunciada a las dobles ligaduras.

En sistemas conjugados cuando al final de uno de estos sistemas se tiene un oxígeno o un nitrógeno, es decir, grupos $\text{>C} = \ddot{\text{O}}$: y $-\text{C} = \ddot{\text{N}}$, pueden añadir sustancias fuertemente positivas, ya sea solos o en conjugación con grupos $\text{>C} = \text{C} \text{<}$; mientras que los grupos $\text{>C} = \text{C} \text{<}$ solos o en conjugación con otro grupo $\text{>C} = \text{C} \text{<}$, no lo pueden hacer, ya que, solamente cuando están conjugados con grupos $\text{>C} = \ddot{\text{O}}$: $-\text{C} = \ddot{\text{N}}$, $\text{>C} = \ddot{\text{N}}$ - y $-\ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}$: poseen carácter aditivo.

Todos los ácidos cinámicos sustituidos (con excepción de los ácidos orto y para amino) dan con diferentes velocidades los ácidos β -amino; se piensa que el primer paso de la reacción es la formación de un compuesto del tipo: $\text{RCH}(\text{NHOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, pero no ha sido aislado. Este compuesto por ebullición prolongada con exceso de hidroxilamina, se reduce hasta el aminoácido correspondiente. Al mismo tiempo una parte de la reacción toma lugar dando una ceotoxima:



la oxidación ocurre con oxígeno atmosférico.

Los ésteres de los ácidos cinámicos se comportan de manera similar, sobre todo los ésteres metílicos; ya que, la formación de aminoácidos es mucho más rápida con los ésteres que con los ácidos libres. A menudo se forman también las β -fenilisoxazolonas correspondientes. (En los experimentos realizados se han usado de 2.5 a 3.0 moles de sulfato de hidroxilamina para los ácidos libres y de 3.5 a 4.0 moles para los ésteres).

Otro ejemplo de reacciones de adición a homólogos del ácido cinámico es la reacción del sulfato con ácido p-metilcinámico en la síntesis del ácido β -hidroxilamino- β -p-tolilpropiónico, que forma láminas delgadas incoloras, las cuales se ablandan y tiñen de rosa a 170°C. Su punto de fusión es de 195°C. Reduce la solución de Fehling y la de plata amoniacal.

Este ácido da origen a otros compuestos con sustituciones en el grupo hidroxilamino o bien a nuevas isoxazolonas.

En general cuando en cualquiera de las reacciones que se han mencionado, el calentamiento es corto, la formación de los correspondientes ácidos hidroxámicos aumenta, mientras que por calenta-

miento prolongado los ácidos hidroxámicos se oxidan a isoxazolonas o bien hasta las cetonas correspondientes.

Las reacciones de adición sobre los ésteres son mucho más fáciles que las de los ácidos correspondientes (dentro de los ésteres el etílico es el que admite la adición más fácilmente), de tal manera que reaccionan con la hidroxilamina completamente en frío. En frío los ésteres reaccionan con 2 y 3 moles de sulfato de hidroxilamina, la capacidad para añadir de 1 a 3 moles de sulfato de hidroxilamina aumenta del éster del ácido más fuerte al del ácido más débil.

Los productos de oxima e isoxazolonas que se pueden obtener, aumentan inversamente a las constantes de disociación de los ácidos correspondientes ⁹⁴.

5.1.2.- REACCIONES DE ADICION A ACIDOS CINAMICOS, LOS CUALES, TIENEN UN GRUPO FURANO COMO SUSTITUYENTE.

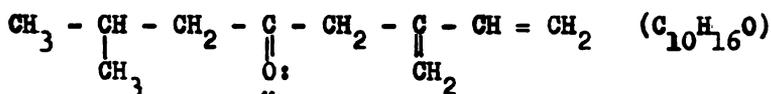
En estas reacciones de adición se estudió la influencia que tiene el cambiar el núcleo bencénico del ácido cinámico por un anillo furánico.

Los resultados mostraron que en general el anillo furánico aumenta la disociación del ácido y por lo tanto aumenta la dificultad para que se verifique la adición.

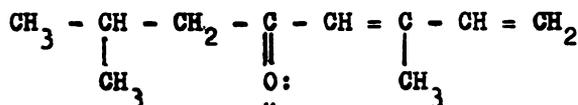
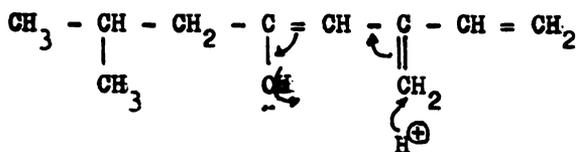
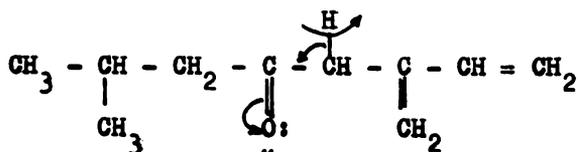
Es decir, el aumento en la obtención de productos de adición de hidroxilamina de los ácidos de la serie del furano está relacionada con la disminución de la disociación de dichos ácidos ⁹⁵.

5.1.3.- REACCIONES DE ADICION A DERIVADOS DE TAGETONA (PINACONAS) ⁹⁶.

La tagetona es una cetona contenida en el aceite esencial de *Tagetes glandulifera*. Es un terpeno olefínico, para la cual se propone la siguiente estructura:



se puede representar también por el sistema tautómero:



Se comporta como una cetona α, β -insaturada. Es un compuesto poco estable, por tanto, su aislamiento y su purificación, al igual que la de sus derivados, es difícil.

Los pinaoles son obtenidos por reducción de tagetona con la mezcla Na-Hg en alcohol o con Al-Hg en éter.

Al analizar las oximas obtenidas de la reacción de las pinaconas con hidroxilamina, se reportó que contenían 6.9 y 3.9% de nitrógeno para los compuestos que tienen 2 y 1 grupo $\text{>C}=\ddot{\text{O}}$: respectivamente.

Generalmente el contenido de nitrógeno para un grupo oxima es de 4.3%⁹⁶.

5.2.- FORMACION DE NUEVOS COMPUESTOS.

5.2.1.- DERIVADOS DE HIDROXIPIRIDINA.

Se han preparado estos derivados a partir de hexosas y sales de amonio.

El compuesto 2-metil-5,6-dihidroxipiridina ($P_f = 202-203^\circ\text{C}$), se obtuvo al mezclar 5-metil furfural, sulfato de hidroxilamina y agua, la mezcla se calentó hasta $155 - 156^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

Al tratar el furfural con $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ en las mismas condiciones anteriores se forman el ácido piromúico, la 2,3-dihidroxipi-

ridina, la 3-hidroxipiridina y un ácido de $P_f = 206 - 207^\circ\text{C}$ ⁹⁷.

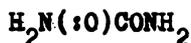
5.2.2.- SINTESIS DE BENCILIDEN UREAS (NITRONES).

Los compuestos del tipo $\text{RCH:N}(\text{:O})\text{-CONH}_2$ ya se han estudiado, sin embargo, los tiocompuestos correspondientes no.

Se supone que dichos tiocompuestos se forman según la siguiente reacción:



Experimentalmente se partió de la formación del compuesto:

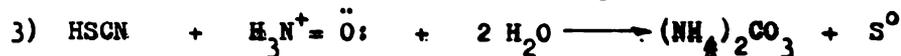
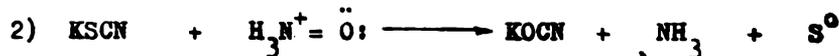
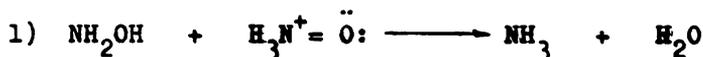


de la reacción:



Se pensó entonces en una reacción análoga para preparar el compuesto $\text{H}_2\text{N}(\text{:O})\text{SCNH}_2$ a partir de HSCN y $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{X}$, pero sólo se obtuvo S° y NH_3 ; además la solución resultante contuvo sulfitos, sulfatos, hiposulfitos y carbonatos.

Las reacciones probables serían:



Como la reacción no dió el producto esperado se intentó:



Sucedan 2 cosas:

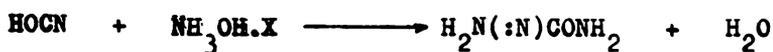
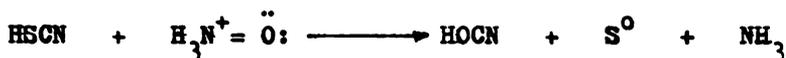
1.- Cuando la reacción ocurre lentamente, tenemos azufre como residuo, correspondiendo a la concentración de KSCN.

2.- Cuando la reacción es rápida, el licor madre contiene sulfatos en pequeña cantidad, además de sulfitos y tiosulfatos en gran cantidad.

En ambos casos los productos principales son bencilidenureas, las cuales se han sintetizado previamente por la reducción de los correspondientes nitrones carbonamídicos con KCN.

El método nuevo de síntesis es excelente ya que se obtuvo casi el 100% del producto esperado. Esta síntesis hace posible la preparación de ureidos correspondientes a ciertos aldehídos hidroxilados, los cuales, no pueden prepararse a partir de los nitrones correspondientes.

La explicación de la síntesis está dada por la oxidación inicial de HSCN:



la nitrona actúa como un agente de oxidación:



La reacción experimental se llevó a cabo con 1 mol de aldehído

do, una mol de KSCN y 2 moles de la sal de hidroxilamina en agua; en un lapso de 2 a 3 horas, el producto se lava con agua, el licor madre contiene sulfitos, hiposulfitos, sulfatos, sulfuros, azufre, amoníaco y dióxido de carbono.

Cuando se desea obtener benciliden ureas líquidas o con puntos de fusión bajos, la mezcla de reacción debe mantenerse de 18 a 24 horas en reflujo y al destilarse debe recolectarse la parte del destilado que no tiene olor a aldehído.

Por este método se han sintetizado los siguientes derivados de urea, en todos ellos se usó KSCN: bencilideno, cinamilideno, cumilideno, p-nitrobencilideno ($P_f = 131^\circ\text{C}$), acetil p-nitrobencilideno, ($P_f = 128^\circ\text{C}$), benzoil p-nitrobencilideno ($P_f = 196^\circ\text{C}$), p-clorobencilideno, salicideno, anisilideno, resorsilideno ($P_f = 152^\circ\text{C}$), acetil resorsilideno ($P_f = 77^\circ\text{C}$), benzoil resorsilideno ($P_f = 152^\circ$), vanilideno ($P_f = 122^\circ\text{C}$), acetil vanilideno ($P_f = 103-104^\circ\text{C}$), benzoil vanilideno ($P_f = 152^\circ\text{C}$), 3-etoxi-4-hidroxibencilideno, piperonilideno, acetil piperonilideno ($P_f = 109^\circ\text{C}$), p-dimetilamina bencilideno, acetil p-dimetilbencilideno ($P_f = 180^\circ\text{C}$), furfurilideno ($P_f = 135^\circ\text{C}$) ⁹⁸.

5.2.3.- PREPARACION DE ACIDO SULFAMICO A PARTIR DE HIDROXILAMINA Y SO₂.

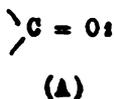
La producción de ácido sulfámico por reacción de sales de hidroxilamina con SO₂ es interesante y el tiempo requerido para la reacción disminuye operando bajo presiones altas, esto se debe a la reacción de la acetoxima.

Concentraciones excesivas de iones hidronio inhiben la reacción. Se propone un mecanismo para la reacción que involucre la coordinación entre la molécula de hidroxilamina y el SO₂ con el subsecuente cambio a ácido sulfámico⁹⁹.

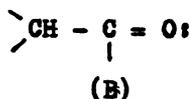
5.2.4.- FORMACION DE OXIMAS.

Estas reacciones son análogas a las condensaciones aldólicas. El fundamento de este tipo de reacciones es el siguiente:

- i) la insaturación del grupo carbonilo se manifiesta en su poder de adición de grupos nucleofílicos.
- ii) las reacciones tratadas incluyen las condensaciones aldólicas y la síntesis del éster aceto-acético de Claisen.
- iii) los 2 reactivos que se involucran son:



y



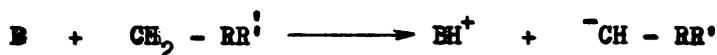
en donde (A) es un aldehído o cetona y (B) una molécula en la cual



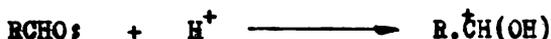
el grupo vecino al grupo carbonilo dá origen a un hidrógeno lábil (ionización incipiente).

Los mecanismos aceptados son los propuestos por Lapworth en 1901:

- Por hidrólisis alcalina, el aldehído o cetona son activados por conversión al anión:



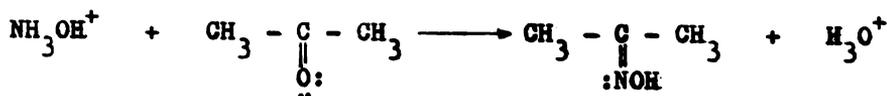
- Por hidrólisis ácida son activados por la formación de un compuesto de coordinación:



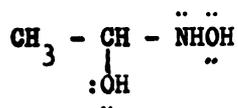
En el primer caso el anión se enlaza a (A) (éster, anhídrido o cloruro de acilo) formando el ión aldol. La diferencia fundamental entre estos dos mecanismos es que, en la hidrólisis alcalina, la energía de activación se usa en el enlace del OH^- , en cambio, en la hidrólisis ácida solamente una pequeña porción de esta energía es necesaria para la formación del enlace.

La adición de un reactivo nucleofílico activado es también análogo a una condensación de compuestos conteniendo un grupo carbonilo ¹⁰⁰.

Se midió la cinética de reacción entre acetona e hidroxilamina. La reacción es la siguiente:



En la reacción existe un producto intermediario:



Las conclusiones son: la hidroxilamina se adiciona lentamente a la acetona. La reacción tiene una constante de reacción bimolecular de 84. El pH de la reacción fue de 4.5; la constante de disociación de $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{NH}_2\text{OH}}}$ a 20°C es de 1.07×10^{-8} (105).

5.2.4.1.- De la manera descrita anteriormente se han obtenido intermediarios útiles para la síntesis de lactamas o nylon 612.

Estos intermediarios se preparan de una mezcla de ciclohexanona y dodecanona por oximación con sulfato de hidroxilamina en 2 pasos:

1) A 36.5 Kg de ciclohexanona, 58 Kg de dodecanona y - 333 Kg de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (solución al 10% con menos de 1 ppm de Fe^{3+}) añadir NH_3 (g) durante 30 minutos a 85°C y pH de 3.5 - 4.

2) Extraer la fase acuosa que contiene la sal de hidroxilamina y añadir nuevamente NH_3 (g), calentar durante 3 horas entre 100 y 105°C, manteniendo la reacción a un pH de 5.5.

La fase orgánica obtenida de estas reacciones contiene las oximas de la ciclohexanona y de la dodecanona en relación 40:60. La fase acuosa se recicla ¹⁰¹.

5.2.4.2.- Se preparan también oximas del tipo:

1) $RCH:NOH$, en donde $R = Pr$ y Ph ,

2) $RR'C:NOH$, en donde $RR' = (CH_2)_{11}$, (I_2) , $(CH_2)_7$,

con un rendimiento menor del 100%.

Se hicieron reaccionar los aldehídos y cetonas correspondientes con $NH_2OH \cdot 1/2H_2SO_4$ durante 1 - 4 horas a $T = 20-100^\circ C$ en solución cuyo $pH = 3 - 12$; en presencia de $10^{-4} - 10^{-2}$ partes de $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ por cada parte de la sal de hidroxilamina empleada.

En 43.2 g de $NH_2OH \cdot 1/2H_2SO_4$, 200 g de H_2O , 0.1 g de Na_2SnO_3 y 91 g de $RCHO$ o $RR'CO$ ($R, R' = (CH_2)_{11}$) se circulan $160 \text{ cm}^3/\text{min}$ de NH_3 (g). La mezcla se agita 2 horas a $98^\circ C$ y se obtienen 97.5 g de la oxima ¹⁰².

5.2.4.3.- Al reaccionar sulfato de hidroxilamina con cinamalacetofenona y acetato de sodio en solución alcalina se obtiene:

α -oxima y la α -hidroxilaminooxima.

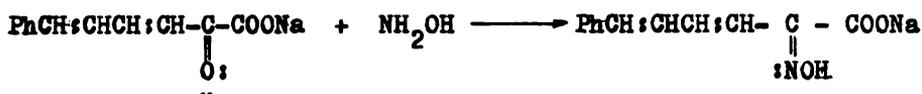
Al dejar en reposo continuo las aguas madres del filtrado, se forma la β -cinamalacetofenonaoxima; si en esas mismas aguas madres se burbujea CO_2 se forma la β -cinamalacetofenonahidroxilaminooxima: $C_{17}H_{14}NOHNH_2OH$.

Las α -oximas son compuestos nocivos, producen uroseinuria en conejos ¹⁰³. Las β -oximas no la producen.

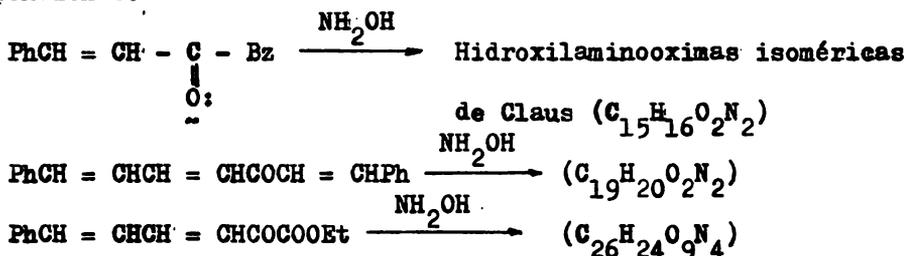
Por medio de la reacción de Baumann-Schotter, las oximas producen derivados bencílicos ¹⁰⁴.

5.2.4.4.- En 1911 se investigó más sobre la acción de sulfato de hidroxilamina en cetonas del tipo $RCH:CHCH:CHCOR$, produciendo nuevas oximas.

Algunas de las reacciones efectuadas son:



El producto al perder CO_2 forma el nitrilo correspondiente, mientras que en presencia de acetato de sodio forma la oxima correspondiente.



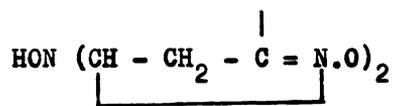
Un grupo fenilo en lugar de un metilo en un compuesto del tipo RCOME , disminuye la velocidad de adición del grupo $\text{C} = \ddot{\text{O}}$: ¹⁰⁶.

- Claissen encontró que la reacción de NH_2OH con hidroximetilencetonas se verifica de varias maneras, dependiendo de las condiciones:

- 1) oximas normales, 2) sesquioximas, 3) isoxazoles, 4) ciano-

cetonas o bien mezclas de todas.

2 moles de hidroximetilencetonas reaccionan con 1 mol de NH_2OH bajo condiciones que nos den sesquioximas, es decir, reacciona por el grupo OH^- , de aquí que los 2 grupos carbonílicos reaccionan para dar la oxima correspondiente, este resultado unido a los cambios de las dioximas insaturadas por cierre del anillo da una isoxazolina; las sesquioximas pueden tener la estructura general:

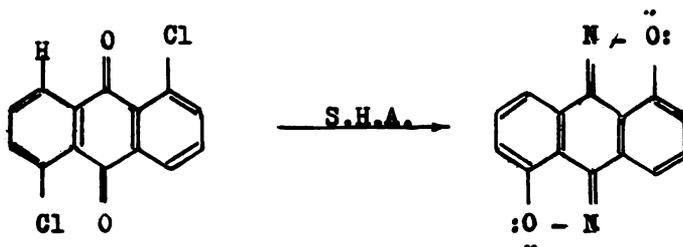


ésto se ha confirmado al estudiar el compuesto α -bis(3-fenilisoaxazolinil)hidroxilamina de $P_f = 200 - 2^\circ\text{C}$, que se obtiene a partir de $\text{Ph-COCH} = \text{CH} - \text{OH}$ ¹⁰⁷.

- Cuando se calienta la α -cloroantraquinona y sulfato de hidroxilamina en alcohol absoluto a 180°C durante 7 horas, se obtiene una mezcla de monooximas, las cuales se hierven en medio alcali no para obtener de una de ellas el antronisoxazol; filtrar, el filtrado se acidifica con HCl y precipita la 1-cloroantraquinona-trans-monooxima, la cual explota entre 219 y 222°C .

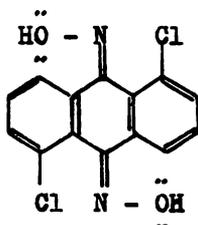
De la 1,5-dicloroantraquinona se sintetizan 2 monooximas. Al ebulir en solución diluída de sosa se forman la 1,5-dicloroantraquinona-trans-monooxima, soluble y el 1-cloro-antronisoxazol.

De 1,5-dicloro-antraquinona se obtiene también, el antrodiisoxazol, sólo que el calentamiento inicial se efectúa durante 14 horas:

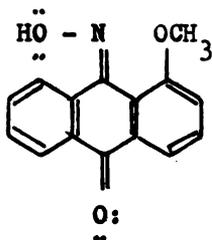


Otros compuestos obtenidos de manera similar son:

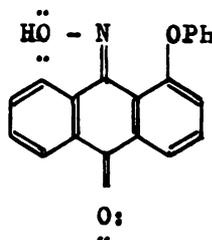
1) 1,5-dicloroantroquinona-trans-trans-dioxima.



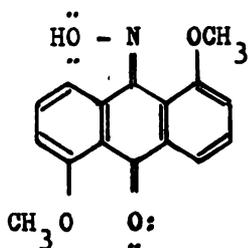
2) 1-metoxiantraquinonaoxima.



3) 1-fenoxiantraquinonaoxima.

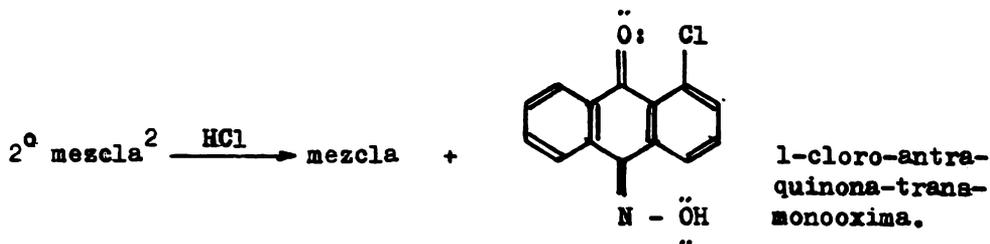
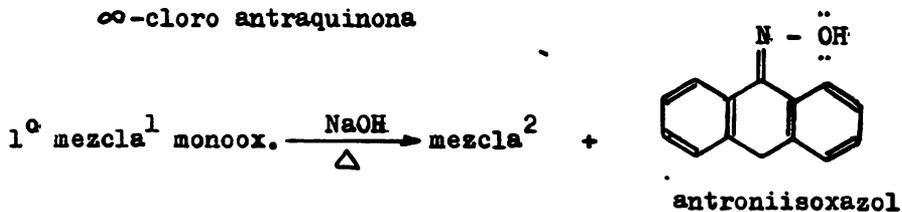
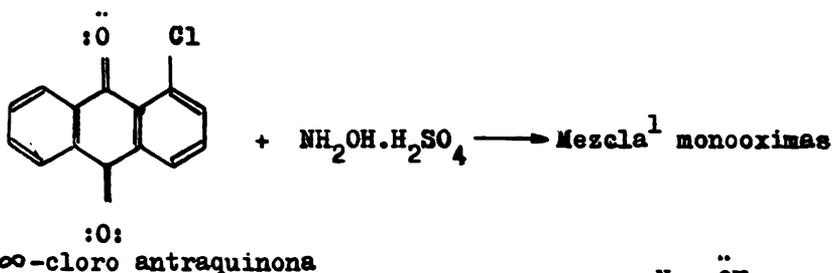


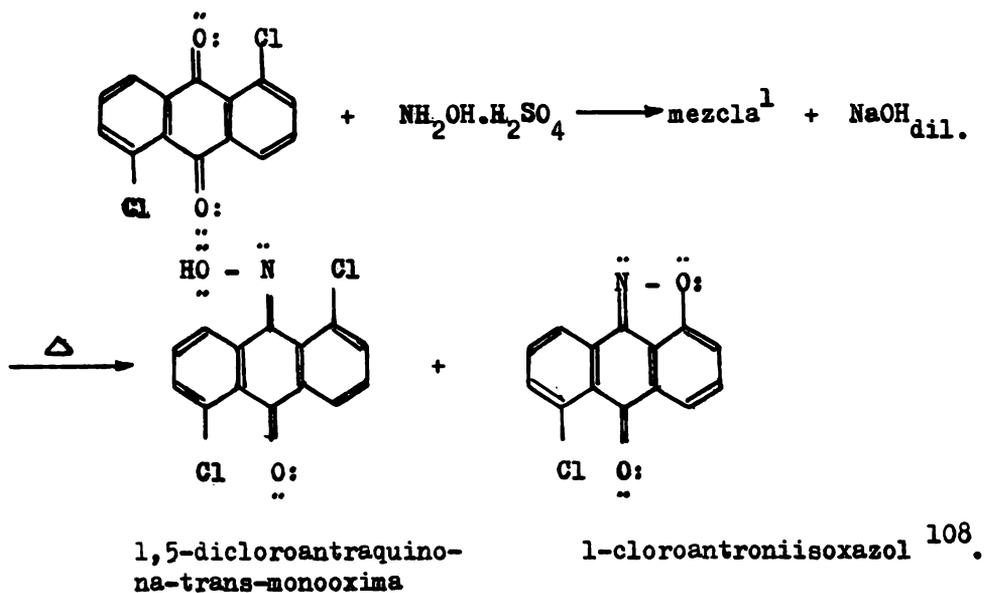
4) 1,5-dimetoxiantraquinonaoxima.



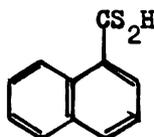
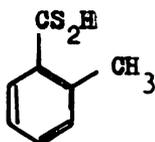
La presencia de cloruros en las posiciones orto de la antraquinona facilita la reactividad con sulfato de hidroxilamina. Cuando la posición orto está ocupada por grupos amino el efecto es opuesto.

Esquemáticamente sucede:



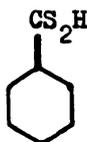


- Cuando ácidos ditio-orgánicos del tipo de los ácidos:



se tratan con sulfato de hidroxilamina, dan las oximas de los aldehídos correspondientes, cuyos puntos de fusión son 48° y 77.5°C respectivamente.

Sin embargo cuando el ácido:



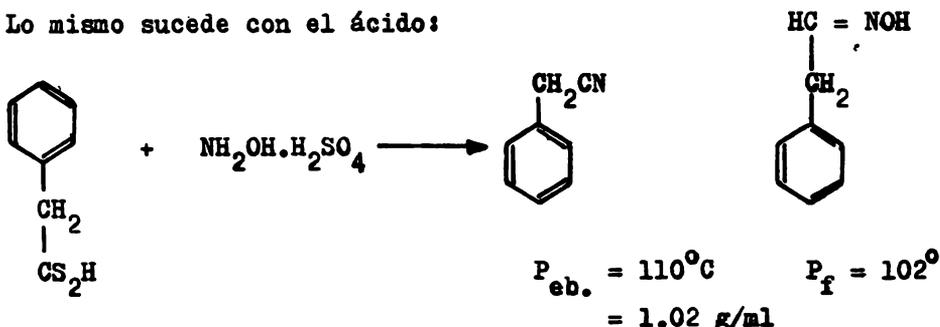
se trata con

sulfato de hidroxilamina se obtiene:
parte de la oxima.



y sólo una pequeña

Lo mismo sucede con el ácido:



- La reacción de hidroxilamina con 4-aminol,2-naftoquinona en medio ácido o alcalino, produce 2-hidroxi-1,4-naftoquinoniminaoxima, la cual, al reducirse con SnCl_2/HCl da 1,4-diamino-2-naftol.HCl caracterizándose por su transformación en un colorante oxazímico.

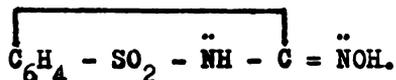
La oximación de 4-anilino-1,2-naftoquinona forma una p-quinonaoxima similar.

En medio ácido, hidroxilamina reacciona con 4-acetamido-1,2-naftoquinona para producir 2-nitroso-4-acetamido-1-naftol, el cual se descompone a 190°C .

4-amino-1,2-naftoquinona y 4-anilino-1,2-naftoquinona reaccionan con hidroxilamina en posición 1 y se comportan como compuestos p-quinónicos, mientras que el 3-acetamido-1,2-naftoquinona, se oxima en la posición 2 y reacciona como un verdadero derivado de o-naftoquinona. Las oximas de las o-quinonas muestran más tendencia a dar lacas intensamente coloridas, particularmente con sales de Cu y Ni, a diferencia de los correspondientes p-compuestos ¹¹⁰.

Otras oximas preparadas son:

La tiosacarina en un mínimo de etanol, 1 mol de la sal de hidroxilamina y 0.5 mol de Na_2CO_3 calentados varias horas producen la sacarinoxima cuya fórmula es:



Se descompone entre 208 y 210°C, tiene un sabor insípido, sus soluciones acuosas son ácidas, es soluble en álcalis diluídos y concentrados, es insoluble en ácidos diluídos.

Con solución acuosa de FeCl_3 da un intenso color violeta, éste desaparece al agregar HCl y reaparece en forma más débil diluyendo con agua. Calentando la solución violeta, precipita una sustancia negro-violeta. La misma reacción de color y precipitado se obtiene en etanol o éter. Una acción prolongada de FeCl_3 sobre este compuesto produce sacarina y desprendimiento de HNO_2 (En fase gaseosa se establece rápidamente el siguiente equilibrio:

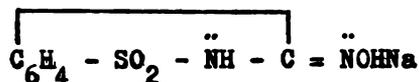
$2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Esta transformación es más rápida cuando la sacarina oxima se suspende en HCl y se calienta durante 30 minutos con FeCl_3 .

Una solución acuosa de sacarina oxima neutralizada con KOH , en presencia de sales cúpricas forma un precipitado de color verde intenso.

Con CoCl_3 se obtiene en frío un color rojo cereza, siendo más

intenso en el punto de ebullición.

La sacarina oxima neutralizada con NaOH da un precipitado blanco con AgNO_3 , éste, no ennegrece después de varias horas. La sacarina oxima neutralizada con NaOH y evaporando, produce una sal de sodio:



la cual se descompone a 280° , es insípida y no forma precipitado cuando su solución acuosa se satura con CO_2 .

También mencionan las propiedades de la sacarina acetiloxima y de otros derivados de la sacarina oxima.

- Una suspensión alcohólica de 3-tiobenzó-1,2-ditiol, 1 mol de $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ y una solución acuosa saturada de Na_2CO_3 (0.5 mol), refluja hasta que no haya desprendimiento de CO_2 , producen 83.9% de benzo-1,2-ditiol-3-uno-3-oxima:

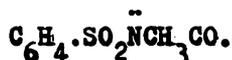


de color amarillo, su punto de descomposición es de 210°C , es soluble en álcalis, insoluble en carbonatos alcalinos, escasamente soluble en HCl diluido, es insípido y no da ningún color con FeCl_3 . Con solución de Fehling da un color café-rojo intenso. Con NaOH_{ac} y BzCl produce benzo-1,2-ditiol-3-uno-3-benzoiloxima:



resultando insoluble en álcalis, carbonatos alcalinos y ácidos di-

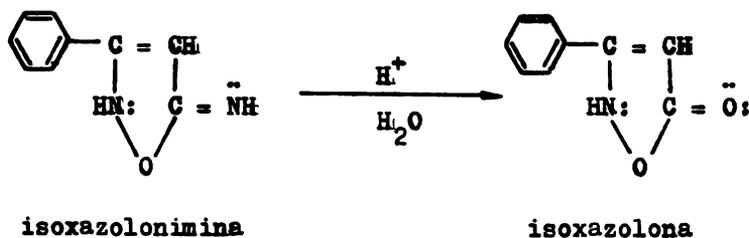
luidos. No da ninguna de las reacciones típicas de la sacarina oxima. No se pudo probar que en la reacción entre tiosacarina y la sal de hidroxilamina, no se haya formado un compuesto de adición análogo, pero se puede aislar el siguiente compuesto ¹¹¹:



5.2.5.- FORMACION DE ISOXAZOLONAS E ISOXAZOLONIMINAS.

Cuando la hidroxilamina reacciona con nitrilos, amidas, ésteres de ácidos y derivados de β -cetonas se forman compuestos denominados isoxazolonas.

Se han obtenido isoxazolonas del tipo de la 3-fenil-5-imino-isoxazolona, formándose a partir de 3 compuestos diferentes en reacción con hidroxilamina: 1) fenilpropionitrilo, 2) cianoacetofenona y 3) etilfenilpropiolato. La hidrólisis de la 3-fenil-5-isoxazonaimina da la 3-fenil-5-isoxazolona. La reacción es:

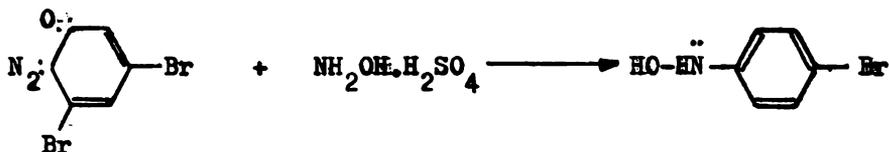


Los nitrilos de acetileno y los de β -cetonas condensados con hidroxilamina dan compuestos cíclicos denominados isoxazonimi-

nas, a diferencia de las amidas de acetilenos y ésteres de acetileno que dan isoxazolonas. Las isoxazoniminas contienen 2 átomos de nitrógeno en su molécula ¹¹².

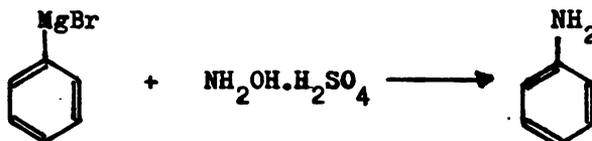
5.2.6.- FORMACION DE AZO-IMIDAS, CIANUROS, TIAZOLES, AMINAS, ACIDOS SULFONICOS, HIDROXIBENZONITRILOS, ETC.

La 3,5-dibromo-o-benzoquinona diazida e hidroxilamina en solución alcohólica producen la azo-imida correspondiente:



con el *o*-diazofenol ocurre una reacción análoga ¹¹³.

- Con el objeto de formar la amina correspondiente desplazando al halógeno del bromuro de fenilo, se intentó la reacción del bromuro de fenil magnesio y el sulfato de hidroxilamina. La reacción que se intentó fue:



en realidad da una mezcla de productos obteniéndose solamente un 8.5% del compuesto deseado. Se modificaron las condiciones de reacción sin embargo, los resultados se conservaron, es decir, sólo se

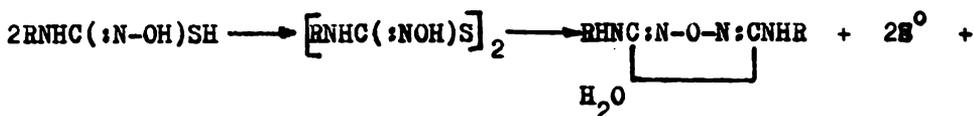
obtuvo en todas las ocasiones de 8 a 8.5% del producto deseado.

Algunas de las condiciones investigadas son ¹¹⁴:

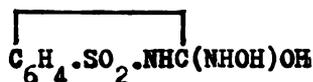
REACTIVOS	CONDICIONES	PRODUCTOS
I) 63.0 g de PhBr	1°) 30' a 0°C	4.15 g de Ph-Ph
8.0 g de Mg	2°) 15' a T amb.	1.78 g de Ph-OH
11.5 g de S.H.A.		15.65 g de Ph-Br
140 ml de Et ₂ O		1.45 g de Ph-NH ₂
		1.75 g de NH ₃
II) 100.0 g de PhBr	1°) 45' a 0°C	6.78 g de Ph-Ph
12.0 g de Mg	2°) 15' a T amb.	16.74 g de PhBr
5.9 g de S.H.A.		1.12 g de Ph-NH ₂
		0.73 g de NH ₃
III) 100.0 g de Ph-Br	1°) atm. de N ₂	23.42 g de C ₆ H ₆
12.0 g de Mg	2°) 30' a 0°C	5.92 g de Ph-Ph
7.5 g de S.H.A.		20.88 g de Ph-Br
		1.02 g de Ph-OH
		1.24 g de Ph-NH ₂
		0.29 g de NH ₃

- Al hacer reaccionar el sulfato de hidroxilamina con los aceites de mostaza se forman las hidroxitiomreas, inestables, las

cuales, se descomponen para producir 1,2,5-oxidiazoles según la siguiente reacción ¹¹⁵:



- TIAZOLES.- Una suspensión alcohólica de sacarina, una solución saturada de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1 mol) y Na_2CO_3 (0.5 mol) refluja, producen no la oxima esperada sino un 80% del 1-dioso-3-hidroxi-3-hidroxilamino-2,3-dihidro-1,2-benzoisotiazol (hidroxilamino sacarina):



de color rosa, que se descompone en sacarina a 157°C , es estable en el aire, sus soluciones acuosas son ácidas y tienen un sabor agradable algo dulce, es insoluble en ácidos diluidos y soluble en álcalis y carbonatos alcalinos; con un poco de FeCl_3 sus soluciones acuosas diluidas dan un color rojo cereza intenso, llegando a ser más débil cuando se calienta y desaparece por adición de HCl diluido. Este color es más intenso con el compuesto recién preparado.

La solución acuosa concentrada fría de la hidroxilamino sacarina con exceso de FeCl_3 da un color intenso con desprendimiento de HNO_2 (se establece inmediatamente el siguiente equilibrio: $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), con la subsecuente decoloración de la solución y precipitación de la sacarina.

Con CoCl_3 en frío la solución de hidroxilamino sacarina da un color rojo cereza, el cual se oscurece cuando la solución hierve.

Con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ el color es verde esmeralda y con CuCl_2 es azul.

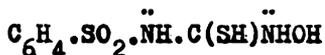
La adición de AgNO_3 a la solución de hidroxilamino sacarina y la neutralización posterior con NaOH , usando fenoftaleína como indicador, da en el punto de contacto de los dos líquidos un color amarillo brillante fugaz y luego precipita una sustancia negra.

La hidroxilamino sacarina reduce la solución de Fehling y ennegrece el HgO amarillo.

Al calentar la hidroxilamino sacarina con exceso de H_2SO_4 concentrado se forma sacarina; con un poco de HNO_3 la hidroxilamino sacarina produce HNO_3 y precipita sacarina.

No se puede, hasta ahora, preparar un derivado ácido de la hidroxilamino sacarina.

- Hidroxilamino sacarina y tiosacarina se comportan en forma diferente cuando reaccionan con $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, podría deberse a la dificultad de eliminación de agua en hidroxilamino sacarina y la fácil eliminación de agua del compuesto:



Con $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ el grupo $\text{>C} = \ddot{\text{O}}$: tiende a la adición, mientras que el grupo $\text{>C} = \text{S}$ tiende a la condensación.

Con respecto a cuestiones organolépticas, como por ejemplo el

sabor, no se concluye nada concreto al efecto de la adición de los diferentes grupos en la sacarina.

Sin embargo, la formación de un producto de adición de sacarina e hidroxilamina es el primer caso de un producto de adición entre unamida e hidroxilamina, en la cual, NH_2OH se combina con el grupo $\text{C}=\ddot{\text{O}}$: adyacente al grupo $-\ddot{\text{N}}\text{H}$, v.g., oxihidroxilaminoimida. Es decir, es la primera vez que se reporta la preparación de imido oximas por la adición directa de NH_2OH sobre imidas y tioimidas ¹¹⁶.

- ACIDOS SULFONICOS.- Se obtienen a partir de o, m y p-xilenos, cuando se tratan con 1 mol de sulfato de hidroxilamina en ácido sulfúrico concentrado a 105°C y en presencia de V_2O_3 . Los ácidos correspondientes formados son respectivamente:

5-amino-2,3-dimetilbencensulfónico

5-amino-2,4-dimetilbencensulfónico

5-amino-2,5-dimetilbencensulfónico

La posición del grupo $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ se estabiliza por la eliminación del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, obteniéndose las xilidinas correspondientes, las cuales, fueron identificadas por cromatografía líquido-gas.

Investigaciones sobre el mecanismo de reacción indican que el primer paso es la sulfonación.

- AMINOTIDIAZOLES.- 1.36 g de benzo-2.1.3-tidiazol se calentaron, durante 10 horas a 150° con 4.1 g de $\text{NH}_2\text{OH}.1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ en 10 ml

de H_2SO_4 concentrado para producir los siguientes compuestos:

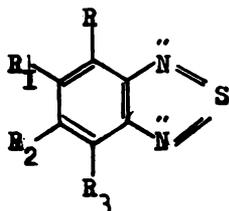
4-aminobenzo-2,1,3-tidiazol ($P_f = 68^\circ C$) y el

5-aminobenzo-2,1,3-tidiazol ($P_f = 114-16^\circ C$)

estos productos se benzoilataron para producir compuestos de puntos de fusión de $123-4^\circ$ y $166-8^\circ$ respectivamente.

Estos dos compuestos calentados a 100° por 2' con $p-CH_3C_6H_4-SO_2Cl$ dan respectivamente el 4-(p-toluensulfonamido)benzo-2,1,3-tidiazol de $P_f = 145-7^\circ$ y el 5-(p-toluensulfonamido)benzo-2,1,3-tidiazol de $P_f = 156-8^\circ$ 117.

En la reacción de Furski, el 4,5-dimetil o el 5,6-dimetilbenzo-2,1,3-tidiazol en H_2SO_4 se refluja durante 5 horas a 100° con una cantidad equimolecular de $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ en presencia de V_2O_5 y se obtiene de un 22 a un 60% del compuesto:

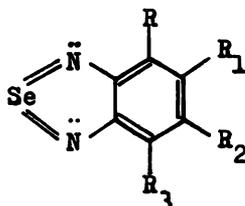


en donde $R = H, Me, -NH_2$

$R_1 = R_2 = H, Me, -NH_2$

$R_3 = H, -NH_2$ 117'.

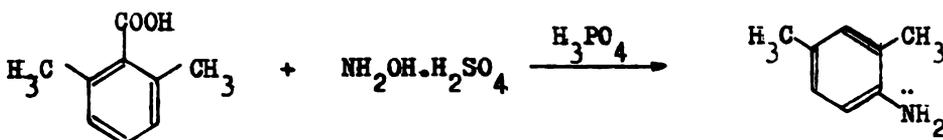
- AMINAS.- La aminación catalítica de benzoselenodiazoles con sulfato de hidroxilamina da de un 9 a una 37% de las monoaminas 118.



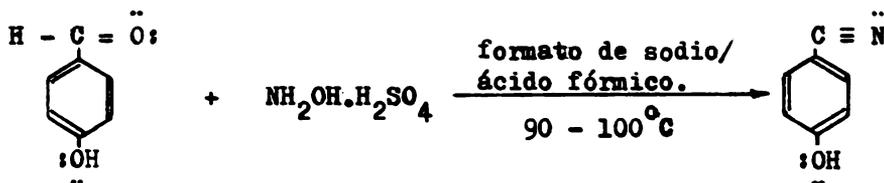
en donde $R=R_1=R_2=R_3 = H, Me.$

3.3 moles del compuesto en donde todas las R = H, se trataron con 3.3 moles de sulfato de hidroxilamina durante 5 horas a 100°C, en presencia de V₂O₅, para obtener 25% del producto en el cual R = NH₂ y R₁ = R₂ = H.

Dharekwar y Hosangadi, encontraron que el NH₂OH.HCl, el NH₂OH.H₂SO₄ y el HO₂SONH₂ transforman los ácidos carboxílicos aromáticos alquilados en las aminas alquiladas correspondientes en presencia de H₃PO₄¹¹⁹. Una de las reacciones estudiadas es:



- **HIDROXIBENZONITRILOS.**- Se preparan según la siguiente reacción:



la mezcla sulfato de hidroxilamina-formato de sodio se añade durante 2 horas a la mezcla hidroxibenzaldehído-ácido fórmico (98%) a una temperatura de 90°C. La mezcla se agita durante 12 horas, después se enfría hasta 30° y se añade H₂SO₄ al 38%; se vuelve a enfriar hasta 5°, cristalizándose un 90% de o-hidroxibenzonitrilo; también se sintetizó el compuesto para, utilizando p-hidroxibenzal

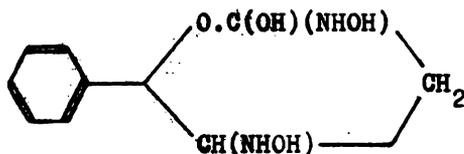
dehído como materia prima ¹²⁰.

- La sal de hidroxilamina forma derivados amino de las safranonas si ambas posiciones relativas a la quinona-oxígeno están libres.

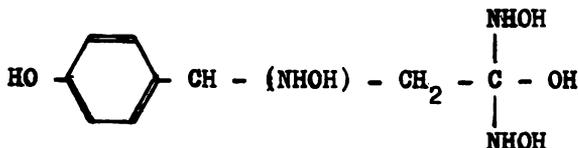
5.2.7.- FORMACION DE HIDROXILAMINOCUMARINAS.

La hidroxilamina en metanol disuelve a la cumarina y de acuerdo a las variaciones de masa y temperatura se obtienen diferentes cantidades de hidroxilaminocumarina, de ácido iminocumárico y una sustancia gris desconocida.

La estructura probable de la hidroxilaminocumarina es:

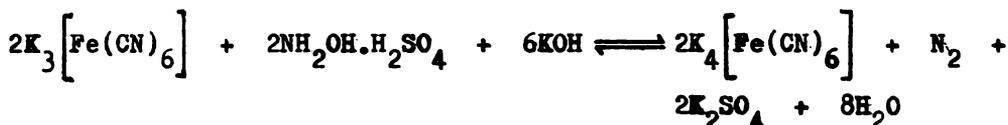


Posteriormente se ha visto que la cumarina tratada con sulfato de hidroxilamina forma el hidrato del ácido hidroxilamino-hidro-o-cumárico-hidroxanoxima ^{121, 122};



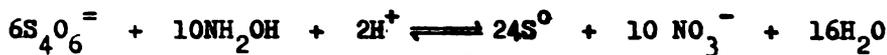
5.2.8.- FORMACION DE COMPUESTOS INORGANICOS.

Cuando una solución de sulfato de hidroxilamina se añade a una solución alcalina de $K_3[Fe(CN)_6]$, el ferricianuro se reduce a $K_4[Fe(CN)_6]$ con desprendimiento de N_2 :

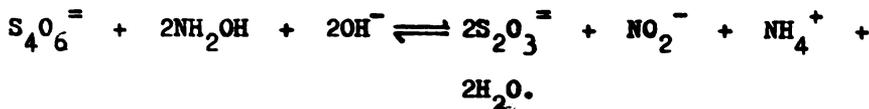


Esta reacción tiene fines analíticos para determinación del sulfato de hidroxilamina (por medio de un nitrómetro), pesando una porción de la sal y tratándola con exceso de ferricianuro en solución alcalina. Los datos se obtienen en % en peso ¹²³.

- Cuando se trata tetrationato de sodio con sulfato de hidroxilamina en medio ácido la reacción es la siguiente ¹²⁴:

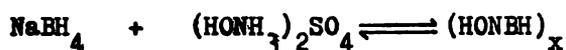


Cuando la reacción se lleva a cabo en un medio alcalino sucede lo siguiente:



- Al mezclar 0.38 g de NaBH_4 y 0.83 g de $(\text{HONH}_3)_2\text{SO}_4$ en 50 ml de tetrahidrofurano se obtuvieron 0.4 g de $(\text{HONBH})_x$, los cuales, se precipitaron con 5 ml de n-pentano.

El producto detona arriba de 100°C , no alcanza su punto de fusión, es higroscópico y su densidad es de $1.35 \pm 0.15 \text{ g/ml}^{125}$;



5.2.9.- OBTENCION DE HIDROXILAMINA.

Para preparar una solución alcohólica de hidroxilamina se adiciona muy cuidadosamente sulfato de hidroxilamina, finamente dividido, a NH_3 líquido anhidro en un recipiente de vidrio o bien en un tubo de cuarzo con una base perforada que sostiene un pequeño filtro de porcelana; el extremo superior del tubo se cierra con un tapón que contenga cal sodada y el conjunto se fija en el cuello de un matraz de 3 l, encerrado en una caja de madera para salvaguardarlo contra posibles explosiones.

Cuando se ha añadido suficiente $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (10 g a 50 ml de NH_3 (1)), el exceso de NH_3 se elimina por aspiración de aire a través del filtrado. Casi todo el NH_3 se elimina por adición de alcohol absoluto al residuo en el tubo, obteniéndose así una solución alcohólica de hidroxilamina, la cual, puede mantenerse inalterable por semanas ^{125'}.

5.3.- OBTENCION DE COMPUESTOS DE COORDINACION.

5.3.1.- PALADIO.

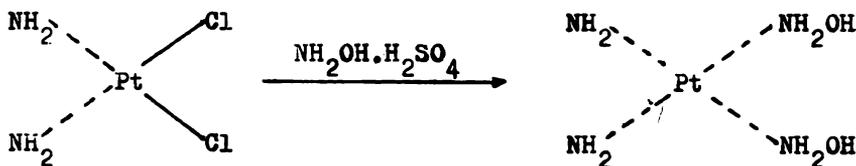
Con Pd, el sulfato de hidroxilamina forma compuestos del tipo $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{O})_4(\text{OH})_2$, denominados bases. Se supone que los 2 grupos OH^- están enlazados directamente con el átomo de Pd.

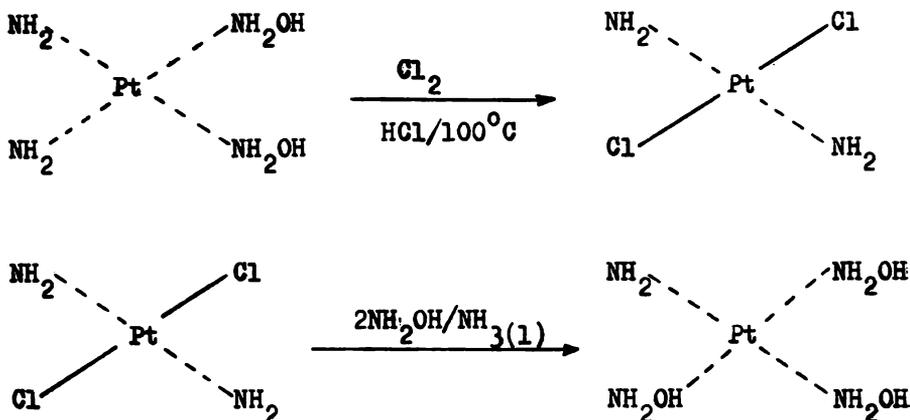
De acuerdo a la nomenclatura de Werner el compuesto se llama: dihidroxitetrahidroxamina paladio (II).

Se obtiene el compuesto $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{O})_2(\text{Cl})_2$ al adicionar un exceso de HCl al dihidroxitetrahidroxamina paladio (II), liberándose 2 moléculas de hidroxilamina. El compuesto clorado puede existir en 2 formas isómeras. Estos cloruros son inestables sobre todo en presencia de agua ¹²⁶.

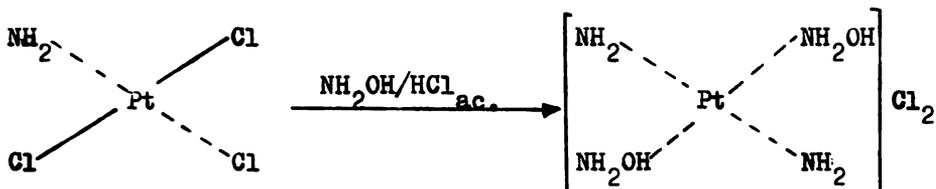
5.3.2.- PLATINO.

Se han preparado varios compuestos de coordinación con Pt(II). A continuación se muestran algunas de las reacciones que ocurren:





La siguiente reacción se lleva a cabo en tubos cerrados:



Todos los representantes de la serie $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_n(\text{NH}_2)_{4-n}\text{Cl}_2$ son incoloros y poco solubles en agua.

Al determinar la conductividad molecular de los compuestos de coordinación formados en las reacciones anteriores, se obtuvieron valores que varían entre 240 y 260 Ω ; lo cual, corresponde a valores de electrolitos del tipo de: $\text{Pt}(\text{A})_4\text{X}_2$.

De este tipo de compuestos de coordinación con hidroxilamina, existen 6 compuestos teóricamente posibles (todos análogos a las platino aminas):

- 1) $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{X}_2$
- 2) $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_3(\text{NH}_3)\text{X}_2$
- 3) $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ (isómero trans)
- 4) $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ (isómero cis)
- 5) $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NH}_3)_3\text{X}_2$
- 6) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$.

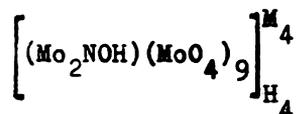
Nota: se reportan los compuestos preparados con el clorhidrato de hidroxilamina y se señala que se han obtenido también con el sulfato, pero no se reportan resultados concretos ^{127, 128}.

5.3.3.- MOLIBDENO (VI).

Los compuestos de coordinación formados con el molibdeno se denominan compuestos de Heide y Hoffmann.

Dichos compuestos de coordinación se preparan calentando un molibdato con una sal de hidroxilamina. Estos compuestos tienen propiedades reductoras y son coloridos, lo cual puede atribuirse a la hidroxilamina combinada.

Los análisis muestran que las sales tienen la fórmula general:



en donde el molibdeno es hexavalente.

Al reducirse estas sales yodométricamente o con solución de plata amoniacal, no se obtienen resultados concordantes.

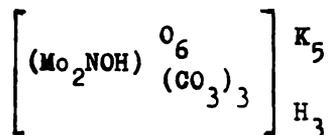
La hidroxilamina se determina por descomposición de la sal en una solución de H_2SO_4 al 15% con un 4% de Fe_2O_3 a la temperatura de ebullición en atmósfera de CO_2 .

La correspondiente sal de potasio contiene 14 moléculas de agua de cristalización, es un polvo microcristalino café-rojizo, probablemente triclínico; ligeramente soluble en agua, soluble en ácido acético diluido y en ácido fuerte, con descomposición; en bases débiles y en carbonatos de metales alcalinos también se descompone.

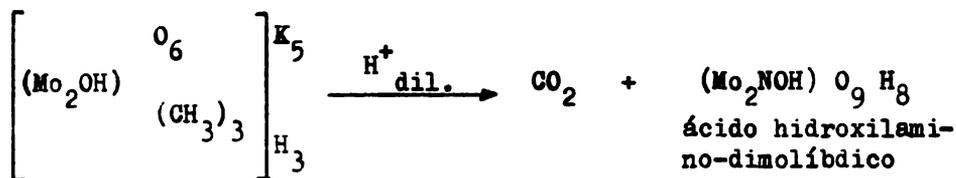
A $105^{\circ}C$ pierde las 14 moléculas de agua sin que se afecten sus características químicas.

La sal de sodio con 17 moléculas de agua se prepara a partir de la sal de bario y sulfato de sodio en ácido acético al 1%. Dicha sal tiene forma de cristales monoclónicos o triclónicos de color café-rojizo, soluble en agua e insoluble en etanol y acetona.

Al tratar la sal de potasio con $KHCO_3$ se obtiene el siguiente compuesto:



cuando el compuesto reacciona con ácidos diluidos sucede:



el ácido hidroxilaminodimolibdico con soluciones alcalinas da una coloración roja intensa, con soluciones ácidas forma complejos intensamente coloridos. El núcleo Mo_2NOH es decavalente.

Teóricamente en la formación de los compuestos de coordinación de polihidroxilamina con Mo, se combinan el oxidante Mo^{6+} y el reductor 2NOH^- , como paso inicial en la reducción.

Sin embargo, el verdadero proceso de reducción toma lugar en el mismo compuesto de coordinación como resultado de la deformación de los orbitales electrónicos, así en los compuestos de coordinación de hidroxilamina, los iones Mo^{6+} son reducidos a Mo^{4+} y los iones NOH^- se oxidan a NOH^- .

En el caso de las sales de Heide-Hoffmann, las cuales son un producto de oxidación de compuestos de valencia baja $\text{Mo-NH}_2\text{OH}$, los átomos centrales de Mo son hexavalentes, pero el grupo no polar NOH^- causa también, una deformación de los orbitales electrónicos y por tanto ambos iones intermoleculares toman una estructura de valencia más baja ¹²⁹.

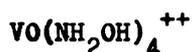
5.3.4.- VANADIO.

Se estudiaron las reacciones de sulfato de hidroxilamina con vanadio en diferentes estados de oxidación variando el pH. Los métodos empleados fueron: espectrofotométricos, espectroscópicos (I.R. y E.P.R.), valoraciones de pH y electrodiálisis.

Se observó que a concentraciones pequeñas de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ se reduce el V (V) y se oxidan V (II) y V (III) a V (IV) en medio ácido (pH = 3). Cuando la concentración del sulfato de hidroxilamina es alta se forma el complejo estable:



A pH entre 6 y 8.5 y concentraciones de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ mayores de 0.5 M se forma el complejo:



A concentraciones muy altas, la forma final del NH_2OH libre no depende de la valencia del vanadio inicial.

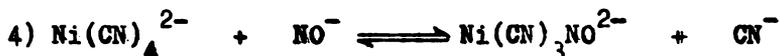
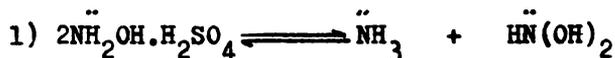
En general se puede decir que el sulfato de hidroxilamina en sus reacciones con V, puede presentar propiedades de oxidación o bien de reducción dependiendo de la concentración del sulfato que se emplee y de la acidez del medio. Esta observación es importante al efectuar el análisis del contenido de vanadio en materiales en los cuales se usó sulfato de hidroxilamina como reductor del V.

En el abstract se menciona que se calculó el diagrama de las

formas variadas de V, dependiendo del pH y de las concentraciones de hidroxilamina ¹³⁰.

5.3.5.- FORMACION DE COMPUESTOS DE COORDINACION DE NO.

La formación de compuestos de coordinación de NO, del tipo de nitroprusiatos, a partir del sulfato de hidroxilamina se explica por las siguientes reacciones:



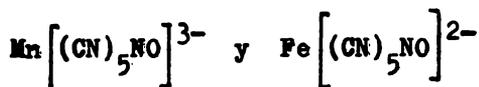
Este cambio se produce posiblemente debido a que el ión complejo NO^- predomina sobre el NO^+ .

El compuesto de coordinación $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}$ se aisló por la acción de NO^- sobre $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ en medio alcalino.

Espectroscopicamente se demostró que el compuesto es idéntico a la substancia presente en la solución violeta formada por la reacción entre: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

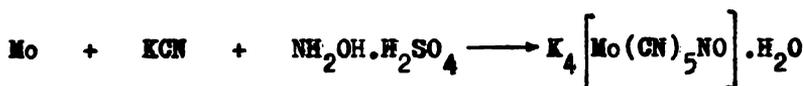
En general podemos decir que el $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ puede usarse para introducir un grupo NO dentro de compuestos de coordinación, por medio de una reacción de desprotonación en solución alcalina, si existe un átomo central con orbitales 3d, 4s y 4p.

De esta forma se han obtenido también:



a partir de sus respectivos compuestos hexaciano. El átomo central de estos compuestos complejos está ligado de la misma forma que un carbonilo monomérico.

Se ha estudiado el nitroprusiato de molibdeno, el cual, se obtiene como resultado de la reacción:



La determinación de cianuros se realizó en un aparato de micro-Kjeldahl, la muestra se calienta con H_2SO_4 2N y el HCN formado se arrastra por una corriente de N_2 , a una solución de AgNO_3 en HNO_3 . El precipitado que se forma se lava con agua y se disuelve en una solución amoniacal al 10 %, caliente. Se acidifica con HNO_3 diluido. El precipitado formado se filtra, se lava y se seca ¹³¹.

5.4.- TRATAMIENTO DE METALES Y ALEACIONES.

5.4.1.1.- RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES FERROSAS CON FOSFATOS.

Al tratar superficies ferrosas con H_3PO_4 o con fosfatos alcalinos (0.05 - 0.25 M) se obtienen capas resistentes a la corrosión y apropiadas para pintarse.

Se añaden a las soluciones fosfatadas, soluciones de ciertos compuestos orgánicos nitrados como: ácido m-nitrobencensulfónico

(0.05-0.25%); ácido 4-cloro-3-nitrobencensulfónico (0.5-2%); ácido 3-nitroftálico (0.02-1%); ácido m-nitrobenzoico (0.02-1%) o bien sales de hidroxilamina (sulfato 0.1-0.5%).

El pH para el tratamiento debe estar entre 4.2 - 5.8 y la temperatura arriba de 60°C. Después del tratamiento se someta la superficie a un baño de ácido crómico ¹³².

5.4.1.2.- TRATAMIENTO DE Ti Y ALEACIONES CON $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ COMO ANTICORROSIVO.

Muestras de Ti y sus aleaciones se trataron con soluciones que contienen:

- 1) 120 g/l de $2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ a 25-30°C,
- 2) 80 g/l de caprolactam a 100-105°C,

el tratamiento dura de 920-2200 horas y se hace con el fin de evitar la corrosión.

Al hacer pruebas sobre velocidades de corrosión se obtienen los siguientes datos para una y otra solución ¹³³;

	Solución de $2\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	Solución de caprolactama.
Ti(BT-1)	0.00023 g/m^2 - hr	0.0055 g/m^2 - hr
Ti(25%)-Mo	0.0014 g/m^2 - hr	0.0043 g/m^2 - hr
Ti(50%)-Mo	0.0026 g/m^2 - hr	0.013 g/m^2 - hr

5.4.1.3.- CONDICIONES Y EFICIENCIA DE LA PROTECCION ANODICA DE ACEROS INOXIDABLES EN SULFATO DE HIDROXILAMINA.

El objeto de la protección anódica es la reducción de la rapidez de corrosión de aceros, p. ej., la reducción anódica del acero 1Kh18N10T en una solución de sulfato de hidroxilamina reduce la rapidez de corrosión de 1.8 a 0.009 g/m² - hr a 40°C y de 22 a 0.03 g/m² - hr a 100°C.

Para el acero Kh18N12M3T en una solución de sulfato de hidroxilamina, ácido sulfúrico y sulfato de amonio a 100°C la rapidez se reduce de 250 a 0.05 g/m² - hr.

La rapidez de corrosión se reduce por la polarización anódica del acero 1Kh18N10T a una intensidad de corriente de pasivación de 1.3 microamperes/cm² y del acero Kh18N10T a una intensidad de 2.0 x 10⁻² amperes por cm² 134.

Para efectuar el tratamiento se usan diversos aparatos dependiendo de la solución empleada; cuando se trabajó con una solución que contiene sulfato de hidroxilamina (120-135 g/l) y ácido sulfúrico (80-100 g/l) a 40°C, el aparato presenta una parte eléctrica que consiste en dos sistemas independientes: capacitancias de pasivación y control automático.

Los cátodos empleados son de Cu⁰ y Mo⁰ 135.

Otras soluciones empleadas para controlar la corrosión en ace-

ros inoxidable y Ti^0 son soluciones de HNO_3 que contienen agentes reductores como aditivos.

Se observó que a $25^{\circ}C$, Ti y los aceros $Kh18N10T$, $Kh17T$ y $OKh-23N28M3D3T$ son resistentes a la corrosión en HNO_3 de 1-7.5N y en HNO_3 que contiene etanol, sulfato de estaño, formalina, ácido fórmico, ácido oxálico, hidrato de hidrazina y sulfato de hidroxilamina en concentraciones de 0.1 a 1.0 moles/l; la rapidez de corrosión no excede de $10^{-2} \text{ g/m}^2 - \text{hr}$.

El Ti y el acero $OKh23N28M3D3T$ son resistentes a soluciones de HNO_3 que contengan Na_2SO_4 o SO_2 ; pero los aceros $Kh17T$ y $Kh18N10T$ si son atacados, éstos aceros pueden protegerse de la corrosión en presencia de sulfitos por polarización, pero las corrientes de pasivación requeridas alcanzan de 25-100 amperes/dm² 136.

Para eliminar las costras que se forman durante el calentamiento de cualquier acero inoxidable, se sumerge el acero en soluciones de ácidos minerales que contienen sales de $RNH-NH_2$ y/o $R'HN-OH$, en donde R o $R' = Ph, -COOH, H$.

Las soluciones no forman hoyos, la costra se sumerge durante 10' en soluciones acuosas que contienen HNO_3 10 g/l; H_3PO_4 3% y sulfato de hidroxilamina 30 g/l a $50^{\circ}C$. Con esta solución se obtienen superficies más aceptables del acero que cuando se trata con una solución acuosa convencional que contiene HF y 40% de HNO_3

obteniéndose superficies rugosas.

Una solución útil para la limpieza de superficies metálicas consta de:

dl.-sal sódica de EDTA de 0.5 - 1.0%

dl.-ácido tartárico de 0.6 - 1.0%

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ de 0.05 - 0.1% y el resto agua.

Para eliminar calcógenos de metales se usa una solución que contiene:

5 - 40% en peso de polietilenimina con P.M. de 10,000-15000

2 - 20% de sales de NH_2OH (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr).

40 - 93% de agua.

El bromuro de hidroxilamina no debe usarse sobre acero ^{137,138}.

- Cuando se desea sintetizar PbSO_4 incoloro a partir de PbO grado técnico, el cual generalmente contiene algo de la forma roja, se añade sulfato de hidroxilamina a la reacción y el producto final es incoloro.

Se forman 75 Kg de PbSO_4 al reaccionar 70 Kg de PbO en 300 l de agua con H_2SO_4 (4.5 l al 95%) a 20 - 30°C. La mezcla se calienta a 80° y se adicionan 125 ml de CH_3COOH , como catalizador, después de 30' se agrega el sulfato de hidroxilamina. La reacción finaliza después de 2 horas.

Cuando el PbO contiene 20% en peso de la forma roja el producto tiene un color fuertemente rosa cuando no se añade sulfato de hidroxilamina.

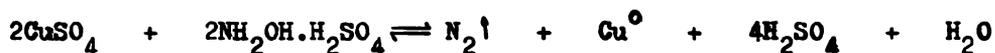
Se realizaron varias pruebas:

- 1) con 0.1 % de sulfato de hidroxilamina el producto es rosa.
- 2) con 0.25 % el producto es casi blanco.
- 3) con 0.5 % el producto final es completamente blanco ¹³⁹.

5.4.2.- OBTENCION DE METALES.

5.4.2.1.- OBTENCION DE Cu A PARTIR DE CuSO_4 , REDUCIENDOLO CON SULFATO DE HIDROXILAMINA.

La reacción es muy rápida, se observan inmediatamente los productos de la reacción:



La reducción se lleva a cabo al mezclar una solución fría de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ en metanol con un exceso de solución de CuSO_4 en metanol. Se ha observado la formación de compuestos intermediarios, pero no se han podido aislar puros. Los compuestos intermediarios son del tipo de:

$$\text{CuSO}_4\cdot\text{NH}_2\text{OH}$$

$$\text{CuSO}_4\cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$$

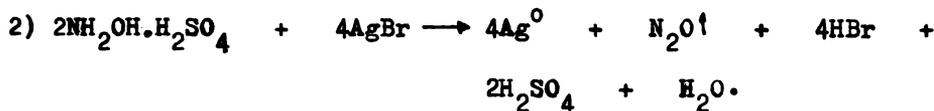
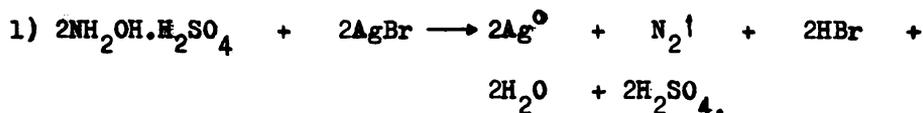
$$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{NH}_2\text{OH}$$

Cuando $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ se trata durante una hora con una solución fría alcohólica de sulfato de hidroxilamina se forma el $\text{CuOSO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$, el cual, cuando se trata con NaOH da lugar al Cu_2O ; al agregar HNO_3 diluido se forma NO y N_2 , depositandose Cu° 140.

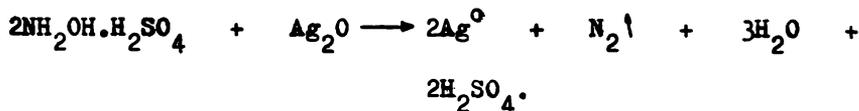
La reacción puede llevarse a cabo también en diferentes preparaciones de sílica gel, usando una solución al 1% de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ esto permite la formación de cristales bien definidos; anillos o agujas 141.

5.4.2.2.- REDUCCION DE SALES DE PLATA CON SULFATO DE HIDROXILAMINA.

El sulfato de hidroxilamina reacciona con AgBr en presencia de NaOH para dar las siguientes reacciones:



Con Ag_2O amoniacal, se obtiene el N_2 puro:



Las cantidades relativas de N_2O y N_2 en las diversas reacciones varían con la temperatura y con la concentración de NaOH .

La última reacción se cataliza con oro y plata coloidales, dando la velocidad de formación de Ag^0 igual a la velocidad de la liberación de N_2 .

La reacción total puede considerarse como 2 reacciones unidas:

- 1) La reacción catalizada por oro coloidal.
- 2) La reacción catalizada por plata coloidal ^{142, 143, 144}.

5.4.2.3.- OBTENCION ELECTROQUIMICA DE MANGANESO.

Se obtiene a partir de soluciones que contienen sulfato de manganeso y sulfato de amonio, las cuales, se mezclan con compuestos de selenio y con agentes para prevenir la reducción tales como: $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, NaHSO_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o bien Na_2SO_3 ; dicha mezcla se electroliza para producir Mn sobre el cátodo.

La parte experimental se realiza con un electrolito que contiene 0.5 moles de MnSO_4 , 1.1 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.1 g de SeO_2 y 0.01 g de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ por cada litro.

Al hacer el análisis del producto sintetizado se encontró:

- 1) El contenido de Se reducido fue de 28 mg/l.
- 2) El Se contenido en el Mn depositado fue del 0.0014%.
- 3) La eficiencia de la corriente durante 64-72 hrs., de electrolisis fue de 80% ¹⁴⁵.

5.5.- TRATAMIENTO DE TEXTILES.

5.5.1.- TRATAMIENTO DE LANA Y OTRAS FIBRAS NATURALES CON SALES DE HIDROXILAMINA DE ACIDOS MINERALES FUERTES.

La lana y otras fibras naturales pueden procesarse en húmedo, en presencia de una sal de hidroxilamina de un ácido mineral fuerte para eliminar el color amarillento durante el teñido y procedimiento alcalino; para ello se preparó un baño 30:1 con 10% sulfato de sodio, 1 a 50% de solución de ácido acético y 4% de una mezcla que contiene: 40 partes de sulfato de hidroxilamina, 20 partes de silicofluoruro de amonio y 40 partes de fosfato disódico.

Limpia la tela de lana en mal estado se sumerge en el baño a 120°F, se calienta gradualmente hasta ebullición. La tela se hierve durante 1 hora, se enfría y se lava. La muestra tratada en este baño es más clara y más brillante que la tratada en un baño de control, el cual, no contenía sulfato de hidroxilamina.

Los hilos y alfombras de lana se trataron en baños similares que contenían sulfato de hidroxilamina o bien cloruro de hidroxilamina, ácido sulfúrico, ácido fórmico, fosfato monosódico, fosfato diamónico, pirofosfato de sodio y silicofluoruro de magnesio. Los hilos se tiñieron con C.I., azul ácido, C.I., café ácido o Irgalán café violeta ¹⁴⁶.

5.5.1.2.- TERMINADO Y TENIDO DE FIBRAS PROTEICAS. DETERIORO OPTICO DE HILOS DE SEDA TIN-WEIGHTED Y METODO PARA PREVENIRLO.

Se estudió el deterioro óptico de hilos de seda tin-weighted y el efecto de sulfato de hidroxilamina como agente antideteriorante.

La resistencia a la tensión y la elongación aumenta proporcionalmente al aumentar la cantidad de estaño en la fibra (generalmente arriba del 60% del peso de la fibra).

La resistencia al deterioro óptico aumentó del 60% al 100%, cuando se trata el hilo de seda tin-weighted con sulfato de hidroxilamina ¹⁴⁷.

5.5.1.3.- TENIDO MULTICOLOR DE LANA.

El teñido se hizo por tratamiento de estambre de lana en un baño caliente con un mordiente que contiene dicromato de potasio y ácido fórmico, se ebulle durante 45 minutos, se añade sulfato de hidroxilamina; calentándose a 100°C durante 15 minutos. Se enfría, se enjuaga y se seca.

Yamashita, recomienda el sulfato de hidroxilamine como un agente estabilizante de color, en el teñido, estampado y también en el procesado de lana antifuego, sin embargo, indica que presenta

cierto peligro para la salud ¹⁴⁸.

5.5.2.- TERMOFIJACION DEL TEÑIDO DE TEJIDOS DE POLIESTER-ALGODON EN UNA MEZCLA DE COLORANTES DE TINA Y DISPERSOS.

El procedimiento emplea una mezcla 50:50 de anhídrido-acetato de sodio y sulfato de hidroxilamina como un auxiliar del colorante, es decir, mejora la penetración del colorante y mejora el nivel de matiz. El pH de teñido está entre 5 y 5.5.

Tejidos de poliéster-algodón 65:35 o 50:50, se tiñen por termofijación con mezclas de colores dispersos que contienen de 0.5 a 1.0 oz/gal de acetato de sodio-sulfato de hidroxilamina.

El sulfato de hidroxilamina aumenta los matices de los colores producidos en el teñido ¹⁴⁹.

5.5.2.1.- ACETILACION DE HILAZAS DE ALGODON.

Las hilazas de algodón se sumergen en una solución acuosa de ácido acético (1:1) por volumen de ácido sulfámico, sulfamato de amonio o bien sulfato de hidroxilamina, durante 60 minutos a una $T = 20^{\circ}\text{C}$. Después de este tratamiento se acetila la hilaza con una mezcla de anhídrido acético y ácido acético diluído a una $T = 50-100^{\circ}\text{C}$; es decir, de este proceso se obtiene triacetato de celulosa si se mantiene una temperatura de 70° durante 2-5 minutos.

El orden del efecto catalítico es: sulfato de hidroxilamina > ácido sulfámico > sulfamato de amonio.

El baño de acetilación debe estar libre de los catalizadores, por lo tanto se deben agregar disoluciones que tengan afinidad por dichos catalizadores para eliminarlos.

Los efectos de los catalizadores y los diluyentes sobre la obtención de un acetato con un alto d.p., están en el siguiente orden: sulfato de hidroxilamina > ácido sulfámico = sulfamato de amonio; anhídrido acético + $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ > anhídrido acético > anhídrido acético- C_6H_6 = anhídrido acético- CH_3COOH ¹⁵².

5.5.3.- TRATAMIENTO DE FIBRAS SINTÉTICAS.

5.5.3.1.- TRATAMIENTO DE LA FIBRA PARA LOGRAR UN MEJOR TENIDO Y PREVENIR LA DECOLORACION.

A) Muchos colorantes ácidos tienen Orlón del tipo 41 (fibra - clasificada) con matices de firmeza satisfactoria, pero no así para Orlón 81 (fibra todo filamento). La diferencia en las propiedades del tenido de Orlón 41 y 81 se atribuye a la diferencia en las velocidades de absorción para los colorantes y el grado de orientación.

La nueva técnica investigada para el tenido de este tipo de fibra es la del ión cobre, en la cual, la velocidad de absorción

de cobre depende de:

- 1) el pH del baño de teñido (entre 2 y 3)
- 2) temperatura
- 3) tiempo.

El proceso denominado bloqueo ocurre cuando se mezclan colorantes de alto punto de saturación con colorantes de bajo punto de saturación; si se mezclan colorantes ambos de alto punto de saturación o ambos de bajo punto de saturación, el bloqueo no ocurre.

La cantidad de colorante absorbido por la fibra y por tanto la cantidad de cobre son proporcionales a la temperatura del colorante, en el caso del Orlon 81 la capacidad del colorante es efectiva a los 212^oF aproximadamente.

Cuando se inició el estudio de esta técnica se empleaba el formaldehído sulfoxilato de zinc como agente reductor del sulfato de cobre, sin embargo, se ha experimentado y se prefiere ahora usar sulfato de hidroxilamina o sulfato ácido de hidroxilamina como agente reductor.

Para mantener el pH del baño de teñido entre 2 y 3 es necesario:

- 1) usar una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina con un pH 5-6.
- 2) no añadir ácido al baño de teñido excepto para corregir

una posible precipitación de CuSO_4 .

- 3) usar un buffer tan como NaH_2PO_4 si el pH del baño tiende a ser menor de 2.

Para un mejor teñido se recomienda usar el método de "goteo", siendo éste una modificación al de cobre.

El CuSO_4 reacciona con el sulfato de hidroxilamina (pH 5-6, aprox., al 4%) en frío, esta solución (proporciones 1/10 - 1/5) se añade al baño del teñido en frío, después el baño se calienta a 130°F durante 10 o 15 minutos, posteriormente se añade el colorante disuelto y se eleva la temperatura lentamente hasta ebullición, por 30 minutos. El resto de la solución de cobre se añade gota a gota al baño de tenido durante la ebullición. El baño se enfría lentamente. Se lava el Orlón así teñido y se seca.

Para obtener matices más profundos en el teñido del Orlón 81, se añade un agente de engrosamiento: fenol o ácido benzóico, éste debe tener una concentración en la solución de 0.5%.

Las precauciones generales que se recomiendan en el proceso son: 1) usar acero 316 y no 304.

2) después del teñido limpiar la fibra de fenol con jabón.

3) renovar cada vez el sulfato de hidroxilamina ¹⁵⁰.

Para mejorar la capacidad de teñido y la blancura de este tipo de fibras se han usado también otros agentes de engrosamiento

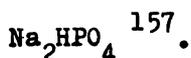
como: carbonato de etileno, furfural o resorcinol.

La fibra tratada con estos agentes es el Bonnel 17; se trató durante 40 minutos con una solución que contenía 13 partes de sulfato de hidroxilamina, 20 partes de Na_2HPO_4 y carbonato de etileno (5%) a una temperatura de 100°C , la fibra se lava, se seca y se tiñe (durante 120 minutos) con suminol fast red B a una temperatura de 100°C . Las fibras así tratadas, tuvieron un 85% de blancura, las no tratadas sólo tuvieron un 75% de blancura.

La cantidad de colorante en la fibra para cada tratamiento es de 102.5 mg/g de fibra, para fibra con blancura del 85% y de 77.0 mg/g de fibra, para fibra con blancura del 75%.

Para fibras acrílicas que contengan acetato de vinilo copolimerizado el tratamiento se realiza con una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina en presencia de un buffer con pH 4-6, este tratamiento prepara a la fibra para ser teñida con colorantes ácidos.

Una fibra acrílica de 3 deniers de 93:7 de un copolímero de acetato de acrilonitrilo-vinilo se sumergió durante 90 minutos, en 7 veces su peso, de una solución que contenía un 13% de sulfato de hidroxilamina y un 20% de Na_2HPO_4 a 100°C . El contenido de sulfato de hidroxilamina en la fibra fue de 77 mg/g de fibra comparado con 17.5 mg/g de fibra, en fibras tratadas similarmente pero sin usar



Fibras que contenían 80% de acrilonitrilo y grupos ácidos, se prepararon para teñirse con colorantes tanto ácidos como básicos con una solución acuosa que contiene: de 0.1 a 4.9% (sobre el peso de la fibra O.W.F.) de sales ácidas de hidroxilamina y un pH entre 4.0 y 6.5; a una temperatura de 60 - 110°C; 46% de Na_2HPO_4 .

Las fibras tratadas así contenían 25 milimoles/Kg de grupos ácidos y 20 milimoles/Kg de grupos básicos¹⁵⁹.

B) Para prevenir la decoloración en fibras como la poliacaprolactama se usan soluciones acuosas de sales de hidroxilamina cuya concentración puede variar de 0.001 - 0.1%.

La poliacaprolactama desmembrada y cruda, se encuentra en solución acuosa al 10% se trata a 95°C durante 8 horas con 5 volúmenes de agua que contiene: 0.0% de sulfato de hidroxilamina ó 0.01% de clorhidrato de hidroxilamina. La blancura W, fue de 1.35 y 1.34 respectivamente, comparada con 1.10 para el testigo¹⁶³.

Otro tratamiento al cual se someten fibras de acrilonitrilo o de compuestos vinílicos insaturados, para prevenir la decoloración es aquél donde se usan las siguientes sustancias: sulfato de hidroxilamina, sulfato de amonio, sulfamato de amonio o sulfato de aluminioamónio y solución polimerizada en $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁶⁶.

C) Estabilizadores de color y olor en emulsiones de polímeros que contienen alquilbencensulfonatos de sodio.

Se pueden usar como estabilizadores de este tipo, las sales de hidroxilamina y los sulfitos.

Se estabilizó de esta manera una solución que contenía 40% de sólidos de la emulsión del copolímero metacrilato-metilmetacrilato, 1.2% de dodecilbencensulfonato de sodio y se usaron 0.5 g de sulfato de hidroxilamina, después de 24 horas a 60°C la fibra se decolora o bien su color es mínimo en comparación con el color inicial. El olor también desaparece al usar sulfato de hidroxilamina.

Se obtienen resultados similares cuando se emplea sulfito de sodio ¹⁶⁹.

D) Para obtener fibras acrílicas que tengan X/Y^2 mayor a 6.5×10^{-12} cm²/dina; en donde X = dureza a la torsión e Y = módulo de Young; se tratan las fibras con una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina, después del tratamiento se obtienen fibras más resistentes ($X/Y^2 > 7 \times 10^{-12}$), cuya apariencia, capacidad de tefido y brillo son similares a las de la lana ¹⁵⁴.

5.5.3.2.- ESTABILIZACION Y CONTROL DE CALIDAD EN EL ACABADO DE FIBRAS ACRILICAS.

Para obtener fibras del polímero acrilonitrilo con protuberancias plegadas de 0.2 micras de altura o menos y extensión de 1.5 a 12 micras, se trata la fibra con un agente desnaturalizador y un medio de encogimiento.

El problema consistió en tratar una solución al 28% del copolímero acrilonitrilo-acetato de vinilo y se realizó de la siguiente forma: (la solución fue de HCONMe_2) primero se hiló la fibra dentro de un baño de hilar de $\text{HCONMe}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1) a 40°C . Se estiró en una relación de 4.5 en agua hirviendo, se lava, se seca a 140°C y se calienta con vapor (2.5 Kg/cm^2). Después se sumerge durante 30 minutos en una solución de NaOH al 2% a una temperatura de 90°C ; se blanquea durante 15 minutos en ácido oxálico al 2% a 98°C y se encoge en glicerol un 37% a 200°C , obteniéndose una fibra con protuberancias plegadas que tienen una altura de 1 micra y una extensión de 3 micras. Este producto se cortó en hebras, se hilaron en una máquina de hilar y se entrelazaron en una tela suave con resistencia a la electricidad (J1S-L-1005) de 83.5, resistencia a la pedaladura (J1S-L-1018-1962) de 4-5 y cuando se hiló a mano fue de 3.8. Una tela de fibras no tratadas tuvo valores de 79.5, 3 - 4 y 1 respectivamente.

Otros agentes desnaturalizadores usados incluyen KOH, LiOH, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

Otros medios de encogimiento usados incluyen: etilenglicol, propilenglicol, urea, carbonato de etileno, carbonato de propileno y *n*-butirolactona; también se añadieron al medio de encogimiento sulfatos tales como: Na_2SO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Las fibras tuvieron buena capacidad de teñido con colorantes ácidos y tuvieron manejo y apariencia muy semejante a la de la lana ¹⁵².

Los copolímeros de acrilonitrilo se obtienen por polimerización de acrilonitrilo y derivados del ácido acrílico en $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ y en presencia de azodi-iso-butironitrilo y alguna sal de hidroxilamina como un agente preventivo de la decoloración.

Se mezclan 18.5 partes de acrilonitrilo, 1.5 partes de acrilato de metilo, 80 partes de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 0.34 partes de azodi-iso-butironitrilo y 0.5 g de sulfato de hidroxilamina/litro. La mezcla se calienta a 50°C durante 2 horas, obteniéndose un polímero incoloro con un rendimiento del 90% ¹⁶².

Las velocidades de polimerización han sido mejoradas al usar H_2O_2 en combinación con NH_2OH , N_2H_4 o sus sales en solución acuosa. Estos son agentes catiónicos de reducción de la tensión superfi-

Otros agentes desnaturalizadores usados incluyen KOH, LiOH, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

Otros medios de encogimiento usados incluyen: etilenglicol, propilenglicol, urea, carbonato de etileno, carbonato de propileno y *n*-butirolactona; también se añadieron al medio de encogimiento sulfatos tales como: Na_2SO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Las fibras tuvieron buena capacidad de teñido con colorantes ácidos y tuvieron manejo y apariencia muy semejante a la de la lana ¹⁵².

Los copolímeros de acrilonitrilo se obtienen por polimerización de acrilonitrilo y derivados del ácido acrílico en $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ y en presencia de azodi-iso-butironitrilo y alguna sal de hidroxilamina como un agente preventivo de la decoloración.

Se mezclan 18.5 partes de acrilonitrilo, 1.5 partes de acrilato de metilo, 80 partes de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 0.34 partes de azodi-iso-butironitrilo y 0.5 g de sulfato de hidroxilamina/litro. La mezcla se calienta a 50°C durante 2 horas, obteniéndose un polímero incoloro con un rendimiento del 90% ¹⁶².

Las velocidades de polimerización han sido mejoradas al usar H_2O_2 en combinación con NH_2OH , N_2H_4 o sus sales en solución acuosa. Estos son agentes catiónicos de reducción de la tensión superfi-

cial; y también producen dispersiones de polímeros, particularmente útiles para recubrir fibras textiles.

Estos agentes también se utilizan para mejorar las velocidades de reacción entre compuestos olefínicos y acetilénicos para producir distintos monómeros tales como: el metacrilato de metilo, el acetato de acrilonitrilo-vinilo, el acrilonitrilo, el estireno, el cloruro de vinilideno, el acrilato de etilo y el acetato de vinilo 161.

Para inhibir la formación del polímero "pop corn", en el proceso de recuperación de los monómeros olefínicos en las polimerizaciones se usa una solución de sulfato de hidroxilamina. Esta solución contiene además KOH y agua para que alcance un pH de 11-13.

Una serie de reactores, en atmósfera de N_2 , se alimentaron a una velocidad constante con la siguiente composición:

butadieno 69 partes, estireno 31 partes, solución inicial de jabón (rico en aceite, agua 27.5 partes, Tamol N = naftalensulfonato de sodio con H_2CO_3) 0.75 partes, K_2SO_4 0.485 partes, verseno-Fe-3 0.024 partes, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.00026 partes, KOH 0.0585 partes, solución de activador (agua 15 partes, verseno-Fe-3 0.0032 partes, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.0016 partes, formaldehído sulfoxilato de sodio 0.15 partes), hidroperóxido de di-iso-propilbenceno 0.23 partes y terdodecilmercaptano 0.01 partes.

La polimerización comienza en el primer reactor y continua en los reactores sucesivos hasta alcanzar el nivel de conversión deseado en el reactor final. La temperatura se mantiene entre 41 y 50^oF. Una solución de jabón se añade continuamente a intervalos para controlar las propiedades del latex.

Dicha solución de jabón contiene:

solución de jabón incremental	23.0	partes
verseno-Fe-3	0.0096	"
FeSO ₄ .7H ₂ O	0.00027	"
Tamol N	0.60	"
K ₂ SO ₄	0.415	"
Acido oléico	0.66	"
KOH	0.13	"
A	0.25	"

La polimerización da una conversión del 60%, añadiendo 0.2 partes de dimetilditiocarbamato de potasio, obteniéndose un latex con 40% de sólidos.

La formación del polímero "pop corn" en la línea de recuperación butadieno-vapor durante el período de prueba de 3 meses, requirió la limpieza en un promedio de cada 1.9 meses. La cantidad de este polímero en la línea de vapor cuando se efectua la limpieza en el tanque fuera de uso es de 10,475 lbs.

Se hizo otra prueba similar sólo que ahora se añade 1 vez cada 24 horas una solución de 3.77% de sulfato de hidroxilamina a la cámara de circulación del vapor.

La solución de sulfato de hidroxilamina contiene:

0.20 partes de sulfato de hidroxilamina

4.90 partes de agua blanda

0.15 partes de KOH para tener un pH entre 11 y 12¹⁶⁴.

Para controlar el acabado del polímero o copolímero de acrilonitrilo en suspensión con un pH menor de 5 y en presencia de un sistema de catálisis que presenta un ión clorato, un ión clorito o un ión hipoclorito, activados con un ión de azufre de reducción; se añade en el proceso una sal de hidroxilamina.

A un flujo de 10.04 g/minuto de una mezcla formada por 91.5% de polímero o copolímero de acrilonitrilo y 8.5% de acrilato de metilo se alimenta con un flujo 50.2 g/minuto de una mezcla:

0.0355% de NaClO_3 , 0.73% de NaHCO_3 y 0.04% de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético a pH 3 y 0.321 g/minuto de anhídrido sulfuroso; ambos entran a un reactor a 50° para dar un 67% de conversión a un polímero A que contiene 7.7% de acrilato de metilo con una viscosidad intrínseca de 1.46 dl/g.

El procedimiento se probó de nuevo, pero ahora añadiendo una solución acuosa al 10% de sulfato de hidroxilamina 0.3 g/minuto,

obteniéndose un polímero similar B.

Ambos polímeros, por separado, se añaden a 3000 g de AcNMe_2 con 2% de ácido acético, 1 g de ácido oxálico y 2 g de un fosfito de alquilarilo (poligard) y que está a una temperatura de 5° , la solución se homogeneiza y el polímero se disuelve a 85° , la solución se enfría a 50° , se filtra, se pasa por 500 orificios de 0.075 mm de diámetro dentro de un baño de coagulación que contiene 55% de agua hirviendo, posteriormente pasa a través de un baño de acabado que contiene 1% de un solvente, 0.7% de un lubricante no iónico (G1556) y 0.3% de un agente antiestático (CIRRASOL 5M). La fibra se seca, se encoge en 30 segundos a 130° y se trata bajo 1.7 atmósferas de presión a un encogimiento final del 23%.

Se midieron las siguientes propiedades:

	Polímero A	Polímero B
fibra denier:	2.90	3.0
tenacidad g/denier:	2.60	2.65
% de elongación a la quebradura:	39.00	40.00

Se obtienen resultados similares usando metacrilato de metilo o acetato de vinilo como monómeros y $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ como agente de acabado. El procedimiento también se condujo en H_2SO_4 acuoso a un pH de 2.5 165.

Morikawa preparó una solución estable de acrilonitrilo, usan-

do persulfato de amonio como iniciador de la reacción y sulfato de hidroxilamina como agente de terminación de la reacción.

Así 7.5 partes de polivinil alc., disuelto en 77 partes de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ se mezclaron con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.05 partes, dodecilmercaptano 0.09 partes, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 0.5 partes, ésto se adiciona gota a gota a una mezcla de 7.5 partes de acrilonitrilo y 7.5 partes de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, la mezcla resultante se agita durante 3 horas a 50° , posteriormente se añaden 0.05 partes de sulfato de hidroxilamina y se agita 1 hora, para dar un copolímero polivinil alc.,-acrilonitrilo en una solución con viscosidad que cambia de 230 a 238 P durante 10 días ¹⁷⁰.

Para obtener fibras de acrilonitrilo libres de regidez se tratan con soluciones de sulfato de hidroxilamina ¹⁵¹.

Existen varios métodos para este tratamiento: algunas fibras acrílicas abiertas son impregnadas (grado de dilatación mayor a 30%) con una solución de sulfato de hidroxilamina, etilenglicol, hidrazina clorurada o formalina y se someten a un estiramiento para dar fibras de alto encogimiento que tengan buena resistencia. Se calientan a 120° durante 90 minutos y se estira a 200° . En general la fibra tratada así tiene un encogimiento del 45.9% en agua hirviendo en comparación de 35.2% de las fibras no tratadas ¹⁵⁶.

Las fibras acrílicas que se tratan con soluciones acuosas de

NaOH , H_2SO_4 , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, DMF o AcNMe_2 , son unas fibras de una sección transversal que tiene menos de 40% de capas normales y encogimiento rápido; de la fibra tratada se obtienen fibras escamosas que tienen tiras laterales sobre la superficie parecida a fibras animales ¹⁵⁵.

5.5.3.3.- TRATAMIENTO DE FIBRAS ACRILICAS PARA LA OBTENCION DE FIBRAS RESISTENTES A LA LUZ, AL FUEGO, AL MANCHADO Y CON PROPIEDADES DE ABSORCION DE AGUA.

A) La estabilidad a la luz de fibras de polivinilo, de policloruro de vinilo, polietileno, policloruro de vinilideno y polipropileno mejora al reducir los grupos $\text{C} = \text{O}$: en los polímeros; esta reducción se lleva a cabo tratando la fibra con soluciones de $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ o NaBH_4 .

Al realizar una experiencia con polivinilo usando solución de sulfato de hidroxilamina a un pH de 7, la fibra muestra una pérdida a la resistencia de la luz de un 23% comparada con un 51% de la fibra no tratada con sulfato de hidroxilamina; después de que ambas fueron irradiadas durante 500 horas ¹⁵⁵.

B) Para impartir resistencia al fuego a telas de acrilonitrilo, o acrilonitrilo-algodón, las telas se tratan con soluciones de

sulfato de hidroxilamina o bien fosfato de hidroxilamina, con o sin urea, resina HCH=O o resina hexametilmelamina.

Soluciones al 15 y 20% de sulfato de hidroxilamina dan buena resistencia sin decoloración de la tela.

La mezcla que dió mayor efectividad fue de 5% de urea - HCH=O (resina) y 10% de sulfato de hidroxilamina.

Usando mezclas de 5% Resloom M-75 (resina hexametilmelamina) 5% sulfato de hidroxilamina y 5% de resina urea-HCH=O, 10% de sulfato de hidroxilamina se obtuvieron tiempos de quemado: 92 segundos y 107 segundos respectivamente.

Telas tratadas con soluciones al 20% de sulfato de hidroxilamina o con la mezcla 10% resina urea-HCH=O - 10% sulfato de hidroxilamina se apagan ellas mismas.

Después del tratamiento todas las telas se secan a 220^oF y se curan a 300^oF; el curado reduce la resistencia a la flama.

Cuando telas de acrilán se tratan con solución de fosfato de hidroxilamina al 10% y urea al 10% se apagan a sí mismas después de 6 segundos, en caso de telas de algodón al ser tratadas de igual manera resultaron inflamables ¹⁵³.

Se efectuaron otros tratamientos con soluciones de sulfato de hidroxilamina, fosfato disódico y bromuro de amonio, además eslabonando la fibra en cruz.

Una fibra acrílica que contiene 95% en peso de acrilonitrilo se sumergió en una solución que contiene 8% en peso (basado en la fibra) de sulfato de hidroxilamina y 12.5% de Na_2HPO_4 a 100°C durante 1 hora; posteriormente se teje la tela con un contenido de 7.5% de DMF, la tela se impregna con una solución al 25% de NH_4Br y se calienta a 135° durante 5 minutos.

La tela así tratada se quemó; al analizar los residuos y el gas producido se obtuvieron los siguientes resultados:

CO	0.02%
CO ₂	0.44%
humo	26.00%
carbonización	10.00%.

Para telas tratadas de la misma manera, pero sin eslabonado en cruz, se obtuvieron los siguientes resultados:

CO	0.16%
CO ₂	1.38%
humo	111.00%
carbonización	19.00%

C) La resistencia al manchado de fibras de poliamida, poliéster y acrílica se logra tratando los textiles con solución acuosa ácida que contenga una sal de circonio y una base que contenga ni-

trógeno.

Se trataron 3 telas: nylon 66, acrílico y poliéster; todas se sumergieron en soluciones separadas formadas por 1.1% de acetato de circonio, 3% de H_2SO_4 y 3% de sulfato de hidroxilamina; se hierven durante 30 minutos, posteriormente se sacan de la solución, se secan y luego se manchan con una mezcla de tierra artificial. Las fibras tuvieron un mejoramiento de reflectancia de 23%, 21% y 5.6% respectivamente ¹⁵⁸.

D) Para obtener fibras acrílicas (conteniendo 80% de acrilonitrilo) con buena absorción de agua, se introducen a través del tejido de 4.0 a 9.0 moles/g de $HCOOX$ ($X = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$).

Así una fibra 93:7 acrilonitrilo:copolímero acetato de vinilo se trata durante 30 minutos a $100^{\circ}C$ con una solución acuosa (pH = 7.5): 20 g/l de sulfato de hidroxilamina, se trata posteriormente durante 60 minutos con otra solución acuosa hirviendo, formada por 10 g/l de NaOH, para dar una fibra acrílica transparente que contiene 7.2 moles/g de $HCOONa$, lo cual le proporciona a la fibra un poder de absorción de agua de 42 ml/g ¹⁶⁰.

5.5.4.- BLANQUEO DE TEXTILES.

5.5.4.1.- DETERGENTES CON PROPIEDADES BLANQUEADORAS.

A continuación mencionaremos algunos detergentes con estas propiedades y sus componentes:

- 1) Detergentes con 0.1 a 10% de un catalizador (inhibidor) de óxido-reducción.

Entre los catalizadores empleados están: sales de hidroxilamina e hidrazina, N_2HPh , $PhOH$ y polifenoles, monofenoles sustituidos por $-NH_2$, $-SO_2NH_2$, Cl^- , NO_2^- , $-CH_3$; quinonas, tiazoles y cloratos alcalinos.

Además estos detergentes contienen aditivos inorgánicos, jabones, agentes repelentes a partículas de mugre, blanqueadores ópticos, perfumes y colorantes, o bien, perboratos de sodio (detergentes peroxidados).

El inhibidor de óxido-reducción puede ser añadido en el remojo, en el lavado o bien durante el enjuague. El inhibidor que presenta mejores resultados es el sulfato de hidroxilamina.

Otros inhibidores empleados fueron: formalina, hipocloritos alcalinos, sales alcalinas del ácido clorocianúrico o bien sales de potasio del ácido mono-persulfúrico ¹⁷¹.

- 2) Otros detergentes en polvo contienen:

- a) un agente orgánico de superficie activo.
- b) un constructor (ver pag., 139).
- c) un componente formador de H_2O_2 (glucosa 15-20% y 2.5-5% de glucosa oxidasa; o bien almidón 15-30%, amiloglucosidasa 2.5-5% y glucosa oxidasa 2.5-5%).
- d) 1-3% de una de las sales de hidroxilamina.

El componente formador de H_2O_2 tiene un pH de 5 a 7.5 y una concentración de 0.2 - 1.0%.

La adición de sulfato de hidroxilamina previene la descomposición del H_2O_2 por las catalasas durante el lavado.

Un detergente compuesto por:

a) jabón sódico de sebo	10.0 partes
b) grasa alcalina C_{16-18} -óxido de etileno (1:23)	7.0 "
c) tetraaminotetraacetato de sodio	0.2 "
d) tripolifosfato de sodio	35.0 "
e) sulfato de sodio	47.8 "
f) glucosa	20.0 "
g) glucosa oxidasa	10.0 "
h) sulfato de hidroxilamina	2.0 "

da el mismo efecto de blanqueo en una solución 0.5 g/l (ajustando el pH = 7 con H_2SO_4), que un detergente en el cual los 3 últimos componentes se omiten y se añaden 3.2×10^{-3} moles/l de H_2O_2 ¹⁷².

3) Para blanquear telas de algodón y mezclas de poliéster-algodón en rangos de pH altos sin que la fibra se dañe, se emplean soluciones acuosas de hipoclorito de sodio y soluciones de sulfato de hidroxilamina (o cloruro) como activadores.

Así se trataron telas de algodón hilado (120 g/m^2) en un baño (1:2) con soluciones acuosas de 80% de NaClO (3 g/l), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.75 g/l, EDTA 0.07 g/l, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.07 g/l y sulfosuccinato de sodio 0.20 g/l a un pH de 3.5 a una temperatura de 80 - 85°C durante 90 minutos, obteniéndose telas de reflectancia 86-88% (con filtro R46T). El factor de daño de la tela es de 0.1%¹⁷³.

5.5.4.2.- DETERGENTES ENZIMATICOS.

1.- La acción limpiadora de detergentes que contienen enzimas proteolíticas se mejora durante el remojo y el lavado por adición de 1 a 10% de sales de hidrazina e hidroxilamina.

El contenido del detergente es:

- a) un surfactante orgánico,
- b) compuestos peroxidados (como perborato de sodio),
- c) sales constructoras (como nitroacetato de sodio, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ u otros fosfatos).

Composición de un detergente de éste tipo:



dodecilsulfonato de sodio	17.5%
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	26.5%
silicato de sodio ($\text{SiO}_2\text{-NaO}_2$, 1:2)	17.5%
NaCMcelulosa	0.8%
blanqueador fluorescente	0.2%
perfume	0.2%
preservativo	0.004%
agua	15.0%

la mezcla se diluye hasta obtener una concentración de 5.0 g/l y se le añade la enzima alcolasa 0.05 g/l y perborato de sodio 0.005 g/l.

Las pruebas de lavado se hicieron remojando telas manchadas durante 1 hora a temperatura ambiente y luego se lavan con agitación durante 30 minutos a temperatura de 100°C.

La adición de 0.001 moles/l de sulfato de hidroxilamina da un índice de reflexión para una tela seca de 21 después del remojo solamente, y de 25 después del lavado; para telas que se tomaron como referencia se obtuvieron valores de 18 y 23 para después del remojo y después del lavado respectivamente ¹⁷³.

2.- Otros detergentes enzimáticos usados para eliminar mugre y manchas tienen el siguiente contenido:

a) detergentes orgánicos	5 - 9.5%
b) enzimas proteolíticas	0.001 - 0.004%
c) sulfato de hidroxilamina	1.0 - 10.0%

Este detergente se complementa con el siguiente detergente cu
ya composición es:

a) detergente orgánico	4 - 60%
b) perborato de sodio	3 - 30%
c) sales de Co o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 - 300 ppm
d) 3 - 15 moles/átomo de Cu de un agente secuestrante (sales de sodio del ácido nitriltriacético)	
e) bactericida (1-hidroxipiridin-2-tionato de sodio)	0.01 - 5.0%.

Además cada detergente contiene un agente absorbente, el cual,
se prepara de la siguiente manera:

a) dodecibencensulfonato de sodio	18.00 partes
b) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	27.00 "
c) Na_2SiO_3	6.00 "
d) perborato de sodio	15.00 "
e) sulfato de cobre	0.09 "
f) nitriltriacetato de sodio	0.60 "

Después de que una tela se somete a los 2 procesos de lavado
se eliminan completamente las manchas y se obtiene un valor de

blancura de 17, comparada con 5 de una tela tratada similarmente con un detergente hecho de sulfato de hidroxilamina, sulfato de cobre, nitriltriacetato de sodio o 1-hidroxipiridin-2-tionato de sodio y un valor de 8 para telas tratadas con un detergente que contiene sulfato de hidroxilamina y 1-hidroxipiridin-2-tionato de sodio pero no sulfato de cobre o nitriltriacetato de sodio ¹⁷⁴.

3.- El siguiente detergente es útil para quitar manchas de vino, sangre, leche, tinta y coco de telas de algodón:

a) dodecibencensulfonato de sodio	3.00%
b) etoxilato C ₁₆₋₁₈ grasa alcalina	5.00%
c) jabón de sebo	5.00%
d) Na ₃ P ₅ O ₁₀	40.00%
e) silicato de sodio	6.00%
f) blanqueador óptico	0.50%
g) NaCMcelulosa	1.00%
h) enzima alcolasa subtilisin	6.35%
i) perborato de sodio	10.00%
j) etilsulfonil carbonato	15.70%
k) sulfato de hidroxilamina	1.20%
l) agua y otros aditivos	5.25%

La temperatura ideal a la que debe hacerse el lavado con este detergente es de 60°C ¹⁷⁴.

5.6.- EN ALIMENTOS.

5.6.1.- PRESERVACION DE ALIMENTOS NATURALES.

MÉTODOS DE PRESERVACION DE CUALIDADES ORGANOLEPTICAS Y DE VITAMINA "C" CONTENIDA EN FRESAS CONGELADAS.

Se estudiaron varias formas de preservar las fresas; los resultados son los siguientes:

1) Cuando las fresas se tratan con carboximetil celulosa como protector coloidal, las fresas se ven de color púrpura y no hay preservación de vitamina "C".

2) Al tratar a las fresas con mezclas de alumbre y azúcar, se hacen fuertes, con brillo, hay protección de vitamina "C"; cuando están almacenadas al variar la concentración de la mezcla no se altera el sabor.

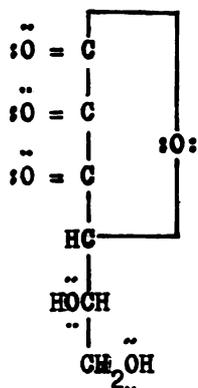
3) La tiourea preserva la vitamina "C", pero mezclada con azúcar decolora a las fresas y hace que su sabor sea amargo.

4) El sulfato de hidroxilamina y la semicarbazida preservan la vitamina "C", dan buenos efectos sobre la apariencia de las fresas. Con soluciones de azúcar disminuye el contenido de vitamina "C".

En el mejor de los casos se preservó el 70% de la vitamina "C" original por 6 meses. En el almacenamiento la forma reducida de la vitamina "C" se descompone más rápidamente que la forma oxi-

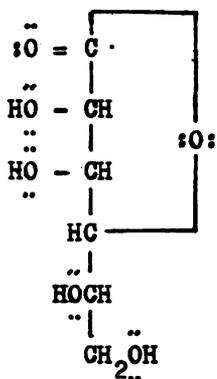
dada:

FORMA REDUCIDA



Acido L-dihidroascórbico

FORMA OXIDADA



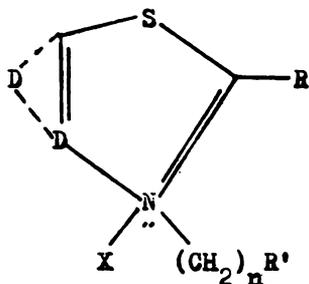
Acido L-ascórbico 175.

5.7.- EN FOTOGRAFIA.

5.7.1.- CINÉTICA DEL REVELADO FOTOGRAFICO Y ELIMINACION DE ALDEHIDOS EN MATERIALES FOTOGRAFICOS.

Se estudió la cinética del revelado de una emulsión fotográfica con hidroxilamina. Los resultados están de acuerdo con los estudios previos de la reducción del AgCl y del AgBr puros. El mecanismo catalítico de las últimas reacciones se aplica también al revelado fotográfico.

La formación del "velo" se debe a una reacción no catalizada, es decir, se debe a la presencia de aldehído libre en el material fotográfico, resultado de un baño preendurecedor. Su presencia puede evitarse tratando a la película, posteriormente, con un baño que contenga soluciones acuosas de una amina, de un compuesto cíclico amónico de la siguiente fórmula molecular general:



R = H₂, radical alquilo.

R' = H₂, radical arilo o tiazol.

D = átomos necesarios para completar el núcleo aromático.

X = radical ácido.

n = 1 - 26, si R' = H₂ o tiazol.

1 - 3, si R' = arilo.

casi siempre es una sal de benzoilo con un metal pesado y un agen-

te quelato (EDTA o sus sales).

El tratamiento es el siguiente: un material de color con multicapas se expone al baño preendurecedor de formaldehído, después se pasa a otro con: sulfato de hidroxilamina 18 g, Na_2SO_4 50 g, B_2O_3 0.73 g, 3-metilbenzotiazolio-p-toluensulfonato de sodio 0.03 g y 3.0 g de la sal disódica del EDTA (para eliminar el aldehído libre). A continuación se revela sucesivamente en blanco y negro, color, blanquear, fijar, para dar imágenes excelentes por su brillantez y contraste.

Los baños para eliminar los aldehídos, que contienen hidroxilamina se estabilizan añadiendo de 0.1 a 10.0 g/l de derivados de pirocatecol.

Otra solución de este tipo se prepara de la siguiente manera: el baño contiene 5.0 g de ácido pirocatecol disulfónico, 163 g de $(\text{HONH}_3)_2\text{SO}_4$, 250 g de Na_2SO_4 , 100 g de NaBr, 44.4 ml de CH_3COOH , 41.4 ml de NaOH al 50% y agua hasta completar 2 litros; su pH es de 5 y la temperatura a la que se prepara es de 27°C ; se guarda durante 18 horas en un generador de gas a 50°C ¹⁷⁶.

5.7.2.- REVELADORES FOTOGRAFICOS.

A) Con compuestos de coordinación amino de Cobre (II).

Los reveladores fotográficos que contienen una solución alcali

na de iones complejos de cobre $Cu(NH_3)^{2+}$ y sulfato de hidroxilamina se usaron para un revelado rápido de las imágenes fotográficas. Estos reveladores junto con ciertos agentes reductores así como, de compuestos de coordinación titanosos del ácido cítrico o del ácido nitrilotriacético, se usan para el revelado físico y para la amplificación de imágenes fotográficas.

El proceso de revelado en las pruebas realizadas es el siguiente: 1) el papel empleado se coloca en un baño de TiO_2 ,

2) silián sensitométricamente por 0.001 segundos en una máquina prensadora,

3) se somete a una máquina procesadora con $AgNO_3$ 0.05M durante 0.43 minutos,

4) baño con $CuCl$ 0.10 M, $HONH_2$. $1/2 H_2SO_4$ 0.20 M y NH_4OH 0.5 M durante 1.1 segundos.

Después de este tratamiento la placa se sumerge en una solución reductora que contiene $TiCl_3$ 0.10 M, citrato de potasio 0.035 M y tiourea 0.0025 M durante 2.3 segundos; después la placa se lava con agua y se seca al aire.

B) Empleando p-fenilendiamina para películas a color de haluro de plata.

Este tipo de reveladores contienen las siguientes sales: meta

bisulfito de sodio (0.2-10.0 g/l) y $\text{HONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl}$ (0.2-5.0 g/l). Ambas sales inhiben la oxidación del revelador en el aire y mejoran su vida de almacenamiento. Esto se comprobó al revelar un papel a color de capas múltiples con una solución reveladora que contiene:

1) $\text{HONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	3.0 g
2) 4-amino-3-metil-N-(p-metilsulfonamidoetil anilina) sesquisulfato monohidratado	4.2 g
3) Zonon D	1.0 g
4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.0 g
5) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1.4 g
6) KBr	0.5 g
7) PhCH_2OH	14.0 ml
8) agua	para completar 1.0 litro.

El tiempo de revelado fue de 4 minutos a 32°C . Posteriormente se procedió a blanquear, fijar, enjuagar y endurecer la superficie.

El velo y los valores de obtenidos con un revelador fresco son

para amarillo	0.09 y 2.08
para magenta	0.11 y 1.84
para cianuro	0.08 y 2.45

Se almacenó el revelador y se utilizó nuevamente después de

15 días, los valores obtenidos no cambiaron, ésto indica la gran estabilidad del revelador ¹⁷⁷⁺.

5.7.3.- TRATAMIENTO DE DESECHOS FOTOGRAFICOS.

Hay un tratamiento práctico y desinfectante para soluciones desechadas después del proceso fotográfico, este tratamiento es a base de ozono.

Las sustancias que se han tratado son: sulfato de hidroxilamina, alcohol bencílico, agentes reductores, reveladores de color, acetato, tiosulfato, hidroquinona, sulfato de p-metilaminofenol, EDTA y sus derivados, ácido málico, metanol, plata ferricianuro de potasio, tiocianatos y agentes sintéticos para el procesado ¹⁷⁷⁺⁺.

5.8.- PAPEL Y CELULOSA.

5.8.1.- PRODUCCION DE PULPA KRAFT.

En la producción de dicha pulpa se usa hidroxilamina o cualquiera de sus sales en especial sulfato, para aumentar y mejorar su producción.

Se hicieron pruebas empleando 100 partes de madera base tratándola con 900 partes de una solución acuosa que contiene:

25.8	partes	de NaOH
8.2	"	de Na_2S
5.9	"	de Na_2CO_3
0.0 - 5.0	"	de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$

El tiempo de tratamiento es de 250 minutos, la temperatura de 120°C . A continuación la pulpa se lava, se seca y se pesa para determinar el producto.

Se informan las partes de sulfato de hidroxilamina añadidas y la pulpa producida:

Sulfato de H.A. añadido	Pulpa producida
0.0 partes	74.42%
1.0 "	76.21%
2.0 "	77.68%
5.0 "	82.00%

Se han hecho otras pruebas usando hidroxilamina, sulfito de

hidroxilamina y sulfato ácido de hidroxilamina, no se dan resultados ¹⁷⁸.

5.8.2.- ACELERACION DEL ENVEJECIMIENTO DE LA CELULOSA ALCALINA.

El envejecimiento de celulosa alcalina se acelera en presencia de pequeñas cantidades de:

hidroxilamina,

hidrazina,

cloruro de hidroxilamina,

sulfato de hidroxilamina,

fenil hidrazina,

p-nitrofenil hidrazina,

cloruro de semicarbazida ¹⁷⁹.

5.9.- SINTESIS, PURIFICACION E IDENTIFICACION DE DIVERSOS COMPUESTOS.

5.9.1.- METODO DE LABORATORIO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS ALQUILHIDROXAMICOS.

Se propone un método de laboratorio simple para la síntesis de ácidos alquilhidroxámicos.

El método consiste en tratar a los ésteres metílicos de ácidos carboxílicos con un pequeño exceso de sulfato de hidroxilamina en solución acuosa.

Los ácidos con los que se trabajó contenían de 7 a 9 átomos de carbono en la cadena ¹⁸⁰.

5.9.2.- METODO DE CONTROL AUTOMATICO EN LA PREPARACION DE CICLOHEXANONA OXIMA.

El método implica la relación del gasto de sulfato de hidroxilamina y ciclohexanol; también, el control del pH y de la temperatura en el proceso de oximación.

Para reducir las pérdidas de materia prima gastada y mejorar la calidad del producto, se controla el contenido de sulfato de hidroxilamina en los licores, por consiguiente la relación del gasto de sulfato de hidroxilamina y ciclohexanol se corrige por variación del consumo de ciclohexanona.

La ciclohexanona oxima es útil para rearreglar las caprolactamas.

La ciclohexanona oxima con un contenido de agua de un 4.2 a un 7% se seca a contracorriente externa con soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o de $(\text{HONH}_3)_2\text{SO}_4$ a una temperatura entre 80 y 85°C. Ambas corrientes se reciclaron.

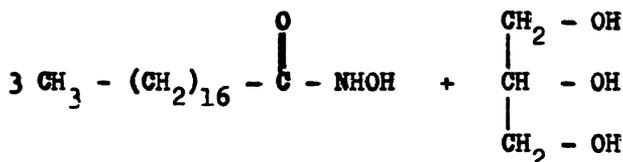
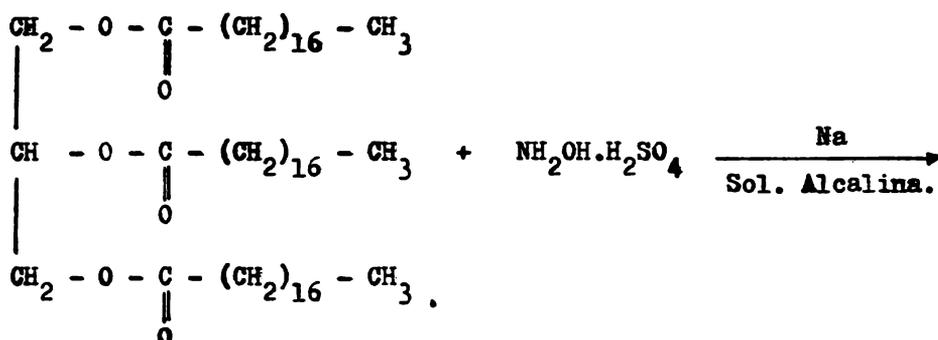
En la experiencia realizada se observó que 126 partes de ciclohexanona oxima con 7% de agua se trataron con una solución al 30% que contenía 47% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 10% de $(\text{HONH}_3)_2\text{SO}_4$. Se trabajó con una columna externa de platos perforados, a una $T = 80^\circ\text{C}$. y un pH de 4.7. Se obtuvieron 123 partes de la ciclohexanona oxima con 4.8% de agua y 0.05% de ciclohexanona. Las soluciones de sulfatos se destilaron a 80°C. y 280 mm. de Hg, obteniéndose 2.9 partes de agua.

Muromtsev encontró que el cambio de la concentración de sulfato de hidroxilamina es el parámetro más conveniente para controlar el proceso en la automatización de la oximación de la ciclohexanona.

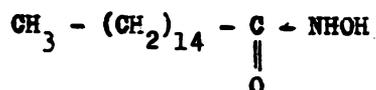
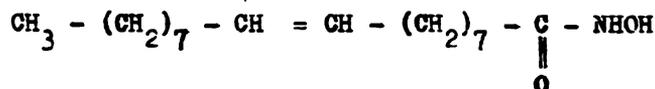
Este proceso se ha ido estudiando por análisis regresivo en función del material de consumo, pH y temperatura en los reactores así como, el grado de conversión ¹⁸¹.

5.9.3.- SAPONIFICACION DE GRASAS, SINTESIS DE LOS ACIDOS
ESTEARINHIDROXAMICO, OLEINHIDROXAMICO Y PALMITINHIDROXAMICO.

Para la obtención del ácido estearinhidroxiámico, se trata triestearina con sulfato de hidroxilamina y sodio en solución alcalina:

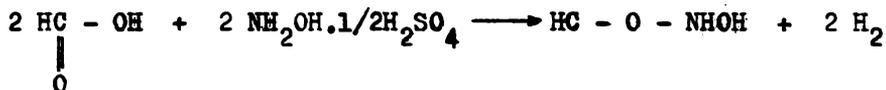


Por reacciones análogas se han sintetizado los ácidos oleinhidroxiámico y palmitinhidroxiámico ¹⁸².



5.9.4.- SINTESIS DE ACIDOS HIDROXAMICOS A PARTIR DE ACIDOS ORGANICOS Y SALES DE HIDROXILAMINA.

Los ácidos hidroxámicos y las sales orgánicas de hidroxilamina se preparan a partir de ácidos orgánicos y sales de hidroxilamina, por ejemplo, el formato de hidroxilamina se obtuvo por adición del ácido fórmico anhidro a sulfato de hidroxilamina en una mezcla frigorífica:



Esta misma reacción a 78 - 80° da un poco de ácido formolhidroxámico.

Al igual que la sal anterior se preparó el acetato de hidroxilamina, mezclando ácido acético glacial y sulfato de hidroxilamina 183.

5.9.5.- PREPARACION DE PASTA LUBRICANTE A BASE DE DISULFURO DE MOLIBDENO.

Estas pastas lubricantes son de fácil aplicación, en general se preparan mezclando:

40 - 60 partes de MoS₂

5 - 25 " de H₃PO₄ del 1 - 20%

1 - 6 " de (NH₂OH)₂·H₂SO₄ de 0.5 - 5%

0.5 - 6 partes de aminas de C_{16-22} o de monoglicéridos C_{12-16} .

Un compuesto típico se ha preparado con:

50 partes de MoS_2
 10 " de H_3PO_4
 5 " de $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ y aceite mineral con
 3 " de emulsificador.

La mezcla lubricante puede diluirse con 50 partes de $CHCl_3$ ¹⁸⁴.

5.9.6.- PURIFICACION DEL ACIDO TEREFTALICO.

El ácido tereftálico se obtiene por oxidación de bencenos *p*-disustituidos, se purifica por recristalización en presencia de sulfato de hidroxilamina.

El ácido terftálico que contenía 0.4% de ácido *p*-formilbenzoico, se recristaliza con agua y sulfato de hidroxilamina durante una hora a 260°C., se enfría a temperatura ambiente y se cristaliza el ácido tereftálico puro¹⁸⁵.

5.9.7.- IDENTIFICACION DE CETONAS.

El valor o número de hidroxilamina, es útil en la identificación y caracterización en análisis cualitativo orgánico de grupos carbonilos (cetonas).

El método lo describen Stillman y Reed, la mezcla se refluja

con una mezcla de hidroxilamina y sulfato de hidroxilamina. La mezcla resultante se titula después con una solución estandar de ácido.

Los resultados reportan también si las cetonas tienen otros grupos funcionales, los posibles efectos de estructura, si existe ciclización interna o insaturaciones conjugadas y se examinan también los enlaces de H ¹⁸⁶.

5.10.- APLICACIONES ANALITICAS Y ASPECTOS TEORICOS.

5.10.1.- TITULACION AMPEROMETRICA. DETERMINACION DE TALIO (I) EN SOLUCION DE SOSA EN PRESENCIA Y EN AUSENCIA DE ZINC.

La determinación amperométrica, por titulación con MeCSNH_2 se lleva a cabo en NaOH usando glicina como buffer.

Los límites para la determinación de Tl. fueron de: 2.5×10^{-5} - 5.0×10^{-4} M en presencia de Zn^{2+} y hasta de 8.0×10^{-3} en ausencia de Zn^{2+} .

La reacción fué catalizada por sulfato de hidroxilamina.

La concentración óptima de Zn es de 0.5 - 0.9 M y no interfiere en la reacción hasta en un exceso de 1000 partes. La concentración de NaOH se puede incrementar hasta 1.5 - 2.0 M. La concentración adecuada de sulfato de hidroxilamina es de 1.2 a 2.5% en ausencia de Zn^{2+} y de 0.6 a 1.2% en presencia de Zn^{2+} . La concentración de glicina es de 1.2 a 2.5%; el rango permiscible es de 0.6 a 3.8% ¹⁸⁷.

El error relativo en la determinación es menor o igual a $\pm 2\%$.

5.10.2.- DETERMINACION DE V EN ALEACIONES CON URANIO.

El método sirve para determinar vanadio en aleaciones con uranio. La cantidad de V que se ha determinado es de 0.025 - 0.1%.

Se emplea 1-(2-piridil-azo) resorcinol, el cual, en presencia de sulfato de hidroxilamina y H_2SO_4 0.4 N, forma con el vanadio un compuesto de coordinación (1:1:1), V-1-(2-piridil-azo) resorcinol - NH_2OH , cuya absorbancia a 550 nm es de 3.0×10^4 .

Los siguientes elementos si interfieren en la determinación: Cu, Fe y W. Los elementos que no interfieren son: Re, Th, Zr, Mn, Sn, Be, Al, La, Ca, U, Ti, Mo ¹⁸⁸⁺.

5.10.3.- DETERMINACION DE VANADIO.

En general el vanadio se determina por formación de compuestos de coordinación con reactivos orgánicos, como los o,o-dihidro y azo compuestos.

Para mejorar la sensibilidad, contraste y selectividad de la reacción, el vanadio se determina como compuesto de coordinación ternario con sulfonitrofenol de potasio y sulfato de hidroxilamina a un pH que varía de 1 a 4 ¹⁸⁸⁺⁺.

5.10.4.- DETERMINACION COLORIMETRICA DE SUCCINONITRILO Y SUS MEZCLAS CON L-GLUTAMINA POR MEDIO DE LA REACCION DE SULFATO DE HIDROXILAMINA Y CLORURO DE FIERRO (III).

Se investigaron y discutieron las variables que influyen en la determinación, siendo estas las siguientes:

- a) concentración de sulfato de hidroxilamina.
- b) concentración de NaOH.
- c) temperatura.
- d) concentración de Fe^{3+} .
- e) pH.

Las soluciones empleadas en la determinación son:

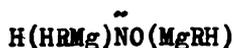
- A) solución de NaOH 3.33 N.
- B) sulfato de hidroxilamina 1 M.
- C) solución al 8% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HCl 1 N.
- D) 125 - 750 mg. de succinonitrilo, llevados a un volumen de 50 ml. con agua.
- E) dioxano anhidro.

A 2 ml de D) se añaden 3 ml de A) y 5 ml de B), la mezcla se calienta a 50°C en baño María durante 40'. Se enfría 5' bajo el chorro de agua; después se añaden 15 ml de la solución C) y se agita vigorosamente 3 segundos, se transfiere cuantitativamente a un volumen de 100 ml completando con agua bidestilada (el pH de la solución debe ser 1.15).

Después de 5 minutos se determina la extinción a 500 nm^{189} .

5.10.5.- REACCION DE HALUROS DE ALQUILMAGNESIO CON HIDROXIL-AMINA.

Partiendo del hecho de que la hidroxilamina reacciona en casi todos los casos como una amina y como un alcohol, se pensó que un reactivo de Grignard podría demostrar la presencia de 2 átomos de hidrógeno reemplazables por metales en una molécula de NH_2OH , lo cual se demostró, ya que 2 átomos de hidrógeno se reemplazaron por el grupo MgHR , con formación de sales del tipo:



La presencia de un grupo NH_2- en NH_2OH se prueba por el hecho de que en éter etílico con reactivo de Grignard no hay desprendimiento inmediato de hidruro, pero, se forman un compuesto de adición de hidroxilamina y un haluro de alquilmagnesio, lo cual, nos demuestra que es una reacción análoga de las aminas.

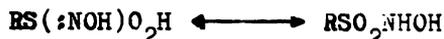
Se encontró también que 2 átomos de hidrógeno pueden reemplazarse por MgHR en compuestos del tipo de:



En (1) la substitución ocurre en la forma tautómera:

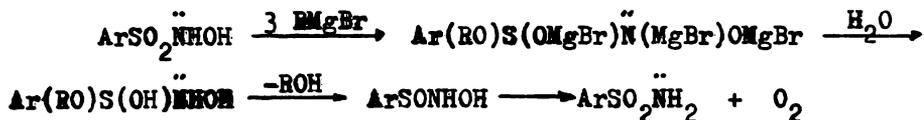


En (2) la substitución ocurre en la forma:



Con reactivo de Grignard seguido de una hidrólisis se presenta la substitución en ácidos arilsulfhidroxámicos de 2 átomos de hidrógeno por el grupo MgHR, con eliminación de O₂ y formación final de compuestos ArSO₂NH₂.

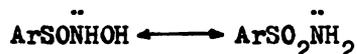
Las reacciones probables son:



el O₂ es eliminado del grupo SO₂, no del -NHOH; ya que, los ácidos hidroxámicos y NH₂OH pueden recuperarse después del tratamiento con RMgBr.

El mecanismo de reducción se probó por la acción de BzCl, después del reactivo de Grignard, se trata el compuesto inestable con agua dando BzOEt y ArSO₂NHBz.

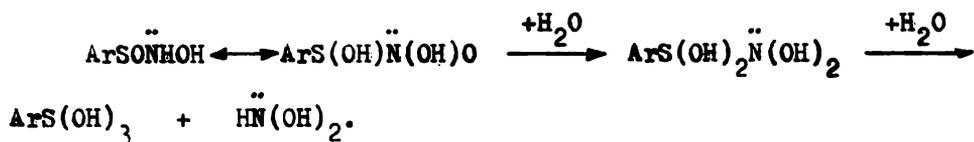
Whalen y Jones sostienen que existe una isomerización:



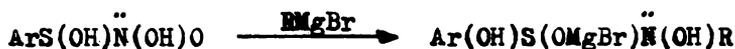
Sin embargo, aunque la formación de ArSO₂NH₂ puede resultar de la formación del intermediario: Ar(HO)S(:O)NOH, en este caso BzCl podría formar el compuesto ArSONHOBz y no los compuestos: ArSO₂NHBz.

El comportamiento diferente de ArSONHOH con ácidos y con bases, también refuta su reacción en la forma hidroxámica con RMgBr.

La reacción con bases puede suponerse que sea:



Si ArSONHOH ácidos reaccionan como: $\text{Ar(OH)S(:O)\ddot{N}OH}$ con el reactivo de Grignard, la adición de RMgBr debe tomar lugar en forma análoga a la adición de agua:



formando compuestos $\text{ArSON(OH)CH}_2\text{CH}_3$, los cuales por transposición intramolecular dan compuestos $\text{ArSO}_2\ddot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$, pero no se obtienen compuestos $\text{ArSO}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$.

Al añadir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-MgBr}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-MgI}$ en éter a la hidroxilamina precipita el compuesto amorfo: $\text{H(BrMg)\ddot{N}OMgBr}$, tratado después con BzCl y después de varias horas con agua helada precipita el compuesto: BzNHOBz .

Se determinaron el número de átomos de hidrógeno activos de la hidroxilamina y en sus derivados acilos por el método de Zerevitinov, obteniéndose 2.07, 1.99 y 1.98 para $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$, $\text{Bz}\ddot{\text{N}}\text{HOH}$ y $\text{PhSO}_2\ddot{\text{N}}\text{HOH}$ respectivamente ¹⁹⁰.

5.10.6.- ESTRUCTURA DE LA HIDROXILAMINA.

Después de una discusión crítica de la teoría sobre la estructura de la hidroxilamina, los autores Ebler y Schott opinan que ninguna de las dos estructuras dadas: $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH} \longleftrightarrow \text{H}_3\ddot{\text{N}}\text{O}$ pueden rechazar-

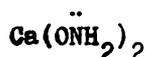
se sino que la substancia es tautómera y muestra reacciones características de ambas formas. En soluciones alcalinas muestra las reacciones de la primera estructura y en soluciones ácidas las de la segunda.

En consecuencia la estructura de las sales las cuales forman $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2\text{O}^-$ cuando se combinan con un ácido es bien conocida, ya que muestran una tendencia a formar sales anormales donde 2 ó 3 hidroxilaminas se combinan con un radical ácido univalente. Estos hechos se explican por la aceptación de la teoría de Werner para las sales de oxonio.

Para preparar $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_3\text{O}$ al 100% se recurre al método de Uhlenhuth que consiste en la destilación seca al vacío de un fosfato de hidroxilamina terciario hasta que se obtiene un destilado del 75% del producto deseado. Se procede a hacer una destilación fraccionada, disolviendo de 4 a 5 g del destilado con 100 a 400 ml de alcohol absoluto y enfriando a -18°C , cristalizando el producto puro.

El producto fué analizado por medio de la reducción del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ el Fe^{2+} se valoró con KMnO_4 encontrándose que era del 100%.

Para probar las propiedades ácidas del $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_3\text{O}$ se trató una muestra de éste con calcio metálico a 5° obteniéndose una sal muy explosiva, la cual al analizarse mostró la siguiente fórmula:



que se denominó hidroxilamita de calcio, diferente de las hidroxilamidas en las cuales, el metal podría estar unido directamente al nitrógeno.

Existen otras sales del tipo: $(\ddot{\text{N}}\text{H}_2)_2\text{O}:\text{Zn}.\ddot{\text{N}}\text{H}_3\text{O}$, que se denomina trihidroxamato de zinc hidroxilamina, es sumamente explosiva;

$(\ddot{\text{N}}\text{H}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hexafluorosilicato de hidroxilamina;

$(\ddot{\text{N}}\text{H}_3\text{O})_3\text{H}_2\text{TiF}_6$ hexafluorotitanato de hidroxilamina ¹⁹¹.

5.10.7.- OXIDACION DE SUBSTANCIAS NITROGENADAS.

Cuando compuestos con átomos de nitrógeno unidos a diferentes átomos de C son oxidados con una mezcla de H_2SO_4 y H_2CrO_4 , se recupera nitrógeno en forma de $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ y nitratos. Se pierde una porción definida de $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ de compuestos que tienen dos o más átomos de nitrógeno unidos al mismo átomo de C.

La proporción de $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ recuperado en algunos agrupamientos típicos es como sigue:

grupo $\ddot{\text{N}}\text{HCONH}$	2/3 del nitrógeno total
grupo $:\text{NHC}:\text{N}$	4/5 " " "
grupo guanidina	4/11 " " "
grupo creatinina	2/3 " " "

Los derivados del $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ son cuantitativamente oxidados a ni-

tratos, mientras, el nitrógeno en derivados de $\ddot{\text{N}}_2\text{H}_4$ pasa a $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$.

5.10.8.- SIMILITUDES ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS DE H_2O_2 , $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ Y $\ddot{\text{N}}_2\text{H}_4$.

Los tres compuestos son agentes de reducción en medio ácido y agentes de oxidación, a un cierto alcance, en soluciones neutras o alcalinas.

Cada uno existe en 2 formas tautómeras. La teoría de Brönsted ayuda a explicar el comportamiento de estos compuestos ¹⁹².

5.10.9.- FOTOLISIS DE $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$.

El espectro de absorción ultravioleta de $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ (vapor) es continuo desde su arranque a casi 2350 Å hacia abajo, por lo menos hasta 2000 Å.

La absorción en esta región da por resultado la fotólisis, siendo los productos principales: H_2 , N_2 y H_2O ; también se produce algo de hidrazina y su cantidad aumenta en un sistema de flujo.

Los principales productos de la descomposición térmica a la temperatura ambiente son: N_2 , NO , N_2O , H_2O y NH_3 . N_2O y NH_3 en pequeñas cantidades también se producen en la fotólisis.

Para cantidades iguales de lux absorbida, la velocidad de formación de H_2 disminuye con el aumento de la presión de hidroxilami-

na y aumento de la potencia a $3/2$ de la intensidad de la luz incidente.

El mecanismo involucrado es el de radicales amino e hiroxilo 193.

5.10.10.- REDUCCION DE HIDROXILAMINA (SULFATO) EN CATODOS DE COBRE.

El sulfato de hidroxilamina en solución de H_2SO_4 al 50% no puede reducirse con cátodos de cobre, sin embargo, al diluir el ácido hasta 1.7% se encontró una reducción del 58.8% a NH_3 .

La dilución del ácido no debe ser abajo de ciertos límites, porque entonces el sulfato de hidroxilamina no permanece intacto.

Mediante esta reducción se comprobó que la hidroxilamina no es un paso intermedio en la reducción de ácido nitroso a amoniaco, usando cátodos de cobre.

La condición esencial bajo la cual, la reducción toma lugar es una deficiencia de H_2SO_4 en el cátodo, de otra manera la reducción no se efectúa.

Si a una solución acuosa que contiene 68.6 g de sulfato de potasio, 13.3 g de sulfato de cobre pentahidratado y 10.16 g de sulfato de hidroxilamina y completada a 3400 ml, se somete a electrólisis en una celda con cátodo de cobre de 100 in², la hidroxilami-

na se reduce hasta $\overset{\cdot\cdot}{\text{NH}}_3$, en presencia de H_2SO_4 y HCl .

Se libera también N_2 a una velocidad constante en el ánodo, y a una velocidad constante en el cátodo, lo cual, sugiere la posibilidad de la formación de N_2H_4 como paso intermedio ¹⁹⁴.

5.11.- ACTIVIDAD TOXICA DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA.

5.11.1.- ACCION TOXICA DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA EN ORGANISMOS ANIMALES.

Los estudios efectuados con diversas formas de vida, demuestran que la hidroxilamina, sus sales y la hidrazina, ejercen una acción tóxica sobre el protoplasma de las células.

La oxihemoglobina se convierte a metahemoglobina por acción del sulfato de hidroxilamina; la cual, presenta el mismo cociente espectrofotométrico (1.186⁰). En esta reacción no hay liberación de nitrógeno, por lo tanto, se piensa que la metahemoglobina sola, carece de O_2 , es decir, el sulfato de hidroxilamina actúa como oxidante.

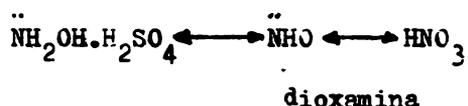
Los resultados de pruebas con conejos confirmaron que compuestos de hidroxilamina son 4 ó 5 veces más tóxicos que el HNO_2 . Conejos de 1.5 a 2.0 Kg de peso sufren daños al administrárseles 0.11 g de sales de hidroxilamina, sin embargo, toleraron hasta 0.6 g de NaNO_2 .

Al suministrar dosis mayores de 6 a 7 g de hidroxilamina aparecieron albúmina y a menudo hemoglobina en la orina. La hidroxilamina libre no se encontró en la orina en comparación con los nitritos, los cuales, siempre aparecen en la orina aún cuando las dosis que se apliquen sean muy pequeñas.

En la sangre "in vitro" se observó que la hidroxilamina se oxida a NO y HNO₂ con la formación de un intermediario: dioxiamino.

Espectroscópicamente se encontró que la sangre presenta metahemoglobina (formada por la acción del HNO₂) y NO-hemoglobina, lo cual, explica, en parte la mayor toxicidad de la hidroxilamina en comparación con los nitritos, que solo forman metahemoglobina.

El sulfato de hidroxilamina actúa como un veneno después de su oxidación a HNO₂ y NO, posiblemente por la formación de la dioxamina:



Riemann reporta las pruebas en ratones donde un suministro oral LD₅₀ de $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ para un ratón blanco es de 408-419 mg/Kg. La dosis letal de NaNO₂ es 2 veces mayor que aquélla.

Al añadir diariamente 0.33-0.38 g/Kg de $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ durante 178 días, no se observó un efecto sobre la condición general y la ve-

locidad de crecimiento, pero, si causa engrosamiento del bazo y un decremento significativo en el tamaño de la tiroides.

Se observó también que al suministrar hidroxiiurea (60 mg), o metoxiamina.HCl (80 mg) o sulfato de hidroxilamina (10-20 mg) en períodos largos (52 semanas) a ratones, en su agua para beber, no causaron la formación de tumores.

Tanto el sulfato de hidroxilamina como el cloruro producen deformaciones del bazo, formaciones oseas en el bazo, anemia, esplenomegalia, inhibe la formación espontánea de tumores mamarios en los ratones hembras, además, no es carcinógeno en ratones ¹⁹⁶.

5.11.2.- OTROS COMPORTAMIENTOS DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA EN SERES VIVOS.

Investigaciones hechas por Raciborski prueban que el moho crece en soluciones de sacarosa conteniendo sulfato de hidroxilamina como fuente de nitrógeno.

El autor explica los cambios ocurridos en la solución por medio de la reacción ácida del sulfato de hidroxilamina, es decir, hay inversión de la sacarosa y formación de la hidrazona y la oxima de la glucosa y la fructuosa, las cuales son muy poco tóxicas.

La presencia de 5% de sacarosa o azúcar resultante invertida permite a las células del moho eliminar cualquier veneno que entre

a ellas, probablemente por la reducción de hidroxilamina a NH_3 .

Sin embargo, no hay pruebas contundentes de que las sales de hidroxilamina no sean venenosas para las células del moho; ya que, todas las sustancias por más diluidas que sean sus soluciones y totalmente neutras, si actúan sobre aldehídos y cetonas, son muy venenosas para toda especie viva.

Hidrazona, ácido aminooxiacético y sulfato de hidroxilamina, actúan como anticonvulsionantes al ser aplicados a ratas pretratadas con alilglicina, hidrazida ácida isonicotínica, picratoxima o pentilenotetrazol.

Las cantidades que se aplicaron de anticonvulsionantes fueron de 0.4 mol/Kg, 0.23 mol/Kg y 0.75 mol/Kg respectivamente.

Las acciones anticonvulsionantes no se relacionaron a los niveles de GABA o actividades de descarboxilación del ácido glutámico 197.

a ellas, probablemente por la reducción de hidroxilamina a NH_3 .

Sin embargo, no hay pruebas contundentes de que las sales de hidroxilamina no sean venenosas para las células del moho; ya que, todas las sustancias por más diluidas que sean sus soluciones y totalmente neutras, si actúan sobre aldehídos y cetonas, son muy venenosas para toda especie viva.

Hidrazona, ácido aminooxiacético y sulfato de hidroxilamina, actúan como anticonvulsionantes al ser aplicados a ratas pretratadas con alilglicina, hidrazida ácida isonicotínica, picratoxima o pentilenotetrazol.

Las cantidades que se aplicaron de anticonvulsionantes fueron de 0.4 mol/Kg, 0.23 mol/Kg y 0.75 mol/Kg respectivamente.

Las acciones anticonvulsionantes no se relacionaron a los niveles de GABA o actividades de descarboxilación del ácido glutámico 197.

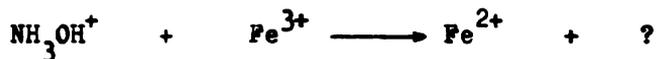
5.12.- APLICACIONES PEDAGOGICAS.

Esta aplicación se refiere al uso del sulfato de hidroxilamina para revisar un tema muy importante en la enseñanza de la química: Estequiometría de una reacción Oxido-Reducción.

Esta experiencia es una proposición que se hace a los Laboratorios de Ciencia Básica de la FES-Cuautitlán para abordar este tema 198.

El problema que se propone es el siguiente:

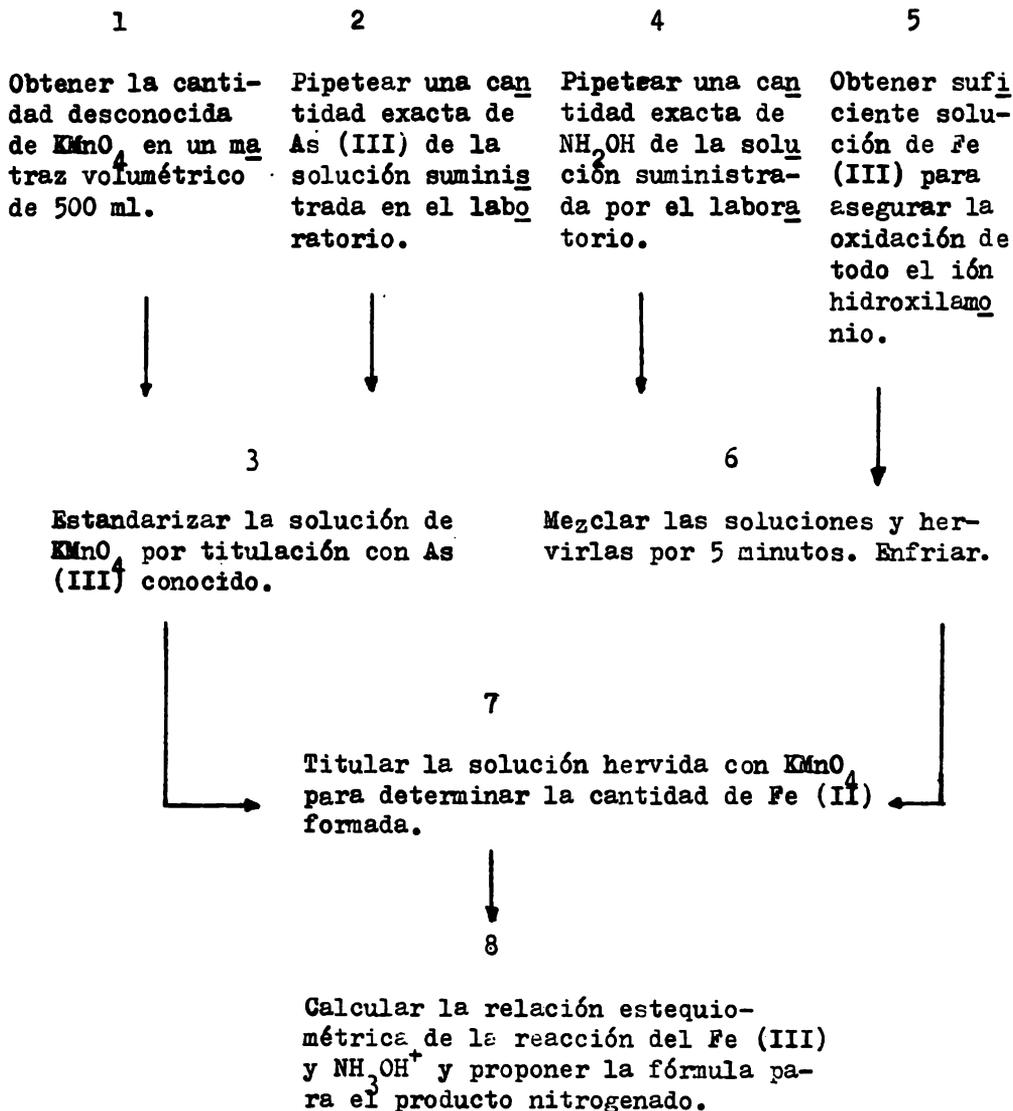
A partir del equilibrio:



se le solicita al alumno que determine el número de moles de Fe^{3+} que reaccionan con una mol de NH_3OH^+ y entonces decida cuál, de una serie de sustancias nitrogenadas propuestas, puede ser el producto de la reacción óxido-reducción.

El siguiente cuadro es un diagrama de flujo que resume el procedimiento experimental que realiza el alumno:

DIAGRAMA DE FLUJO RESUMIENDO EL PROCEDIMIENTO.



6.- ANALISIS ECONOMICO DE LAS MATERIAS PRIMAS DE LOS PRINCIPALES PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS DEL SULFATO DE HIDROXILAMINA.

El presente estudio se hizo para las siguientes síntesis:

- 1) Reducción del HNO_3 con H_2SO_4 .
- 2) Obtención a partir de soluciones de NH_4NO_2 que contengan NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- 3) Reducción de NO_2 y NO .

1) REDUCCION DEL HNO_3 CON H_2SO_4 .- Este procedimiento está explicado en el capítulo de síntesis, bajo el inciso 3.1; en el procedimiento se utilizan soluciones de HNO_3 y H_2SO_4 al 10%, así como alcohol absoluto, ya sea etílico o metílico; siendo más conveniente usar el metílico por ser más barato, a continuación tenemos:

T A B L A No. 1

SOLUCIONES	(g/cm ³) 20°C
HNO_3 al 10%	1.0543
H_2SO_4 al 10%	1.0681
H_2SO_4 al 60%	1.3667
H_2SO_4 al 98%	1.8361

Según la reacción estequiométrica y las veces que se repite

el proceso (5 veces), las cantidades de H_2SO_4 y HNO_3 necesarias son:

T A B L A No. 2

ACIDO	g EMPLEADOS
H_2SO_4	108.10025
HNO_3	10.6810

Como el rendimiento que marca el proceso es el 60% del HNO_3 empleado, la cantidad de sulfato de hidroxilamina que se obtiene es de: 6.4086 g.

T A B L A No. 3

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
1 Kg. HNO_3 al 60%	15.00
1 Kg. H_2SO_4 al 98%	6.50
1 l. CH_3OH abs.	30.00

Por lo reportado el costo del proceso para obtener 6.4086 g de $(NH_3OH)_2SO_4$ es:

T A B L A No. 4

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
HNO_3	0.27
H_2SO_4	0.72
CH_3OH	3.00
TOTAL	3.99

Por lo tanto el costo de 1 Kg de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ es de 625.00 pesos (M.N.).

2) OBTENCION DEL $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ A PARTIR DE SOLUCIONES DE NH_4NO_2 QUE CONTENGAN NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.- el proceso se señala en el inciso 3.2 de síntesis; se reportan tres técnicas de obtención, analizaremos cada una por separado, pero primero analizaremos dos métodos para la obtención de NH_4NO_2 :

a) en la siguiente tabla se muestra el costo del primer método, después de analizarlo:

T A B L A No. 5

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
72 g de NH_3	0.65
250 g de NH_4NO_3	1.45
TOTAL	2.10

Por lo tanto el costo de una solución de NH_4NO_2 que contiene 136 g/l es de 2.10 pesos (M.N.) (además dicha solución contiene 33 g/l de NH_4NO_3 y 62 g/l de NH_4HCO_3).

b) para el segundo método la tabla que muestra el costo de éste es la siguiente:

T A B L A No. 6

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
72.0 g de NH_3	0.65
10.4 g de NH_4HCO_3	0.11
113.4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3.70
7.0 g de NH_4HCO_3	0.07
76.7 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2.50
TOTAL	7.03

Sin embargo no se reporta cuantos g/l de NH_4NO_2 tiene la solución resultante.

Ahora analizaremos las tres técnicas reportadas.

1.- En esta técnica necesitamos una solución (a) que contenga:

118.5 g/l de NH_4NO_2

29.0 g/l de NH_4NO_3

72.4 g/l de NH_4HCO_3 .

Por lo tanto a la solución preparada como (a), se debe añadir 147.67 ml de H_2O , 0.25 g de NH_4NO_3 y 18.38 g de NH_4HCO_3 ; entonces el costo total del proceso es:

T A B L A No. 7.

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
solución (a)	2.10
0.25 g de NH_4NO_3	0.00145
18.38 g de NH_4HCO_3	0.20
100.00 g de SO_2	1.15
TOTAL	9.10

Como el rendimiento del proceso es de 89.7% de la cantidad de NH_4NO_2 total empleada, por lo tanto como son 118.5 g, la cantidad de sulfato de hidroxilamina obtenida es de 108.30 g, luego el costo de 1 Kg de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ es: 85.65 pesos (M.N.).

2.- En este proceso debemos usar una solución (a) que contenga:

131.5 g de NH_4NO_2 por litro

31.9 g de NH_4NO_3 por litro

59.94 g de NH_4HCO_3 por litro

Por lo tanto a la solución (a) debemos añadirle 34.22 ml de H_2O , 0.4 g de NH_4NO_3 y 38.56 g de NH_4HCO_3 .

El costo total del proceso es:

T A B L A No. 8

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
0.4 g de NH_4NO_3	0.0023
38.56 g de NH_4HCO_3	0.40
solución (a)	2.16 (porque se usaron 1025 partes de ella)
200.0 g de SO_2	2.30
(se supone no se reporta)	
TOTAL	4.862

Como el rendimiento es del 89.55% del NH_4NO_2 empleado. El costo de un Kg de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ es de 41.25 pesos (M.N.).

3.- Aquí se emplea la solución con 118.5 g/l de NH_4NO_2 con 88.5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

El costo total del proceso es:

T A B L A No. 9

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
SOLUCION DE NH_4NO_2 118.5 g/l	1.00
88.5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.27
10% de SO_2	1.15
TOTAL	2.42

Pero como de la solución sólo se utiliza la cuarta parte el

costo es de 1.15, 0.32 y 1.50 pesos (M.N.); se obtiene una solución que contiene 135 g/l de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$. Por lo tanto el costo de un Kg de sulfato de hidroxilamina es de 11.15 pesos (M.N.).

3) REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO (NO_2 Y NO) CON H_2 EN SOLUCIONES ACIDAS USANDO UN METAL NOBLE COMO CATALIZADOR.-

los procedimientos son señalados en el inciso 3.3 de síntesis. Los cálculos efectuados se hicieron considerando las condiciones de la ciudad de México.

Los resultados obtenidos son:

T A B L A No. 10

GAS	PESO (g) DE 1 LITRO EN C.N.
NO	1.34
NO_2	2.056
H_2	0.090049

T A B L A No. 11

GAS	PESO (g) DE 1 LITRO A 25°C Y 586 mm de Hg.
NO	0.95
NO_2	1.45
H_2	0.063589

1.- REDUCCION DE NO₂:

Según el proceso la cantidad de materia prima empleada y el costo son:

T A B L A No. 12

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
NO ₂ 109.5 g	10.42
H ₂ 131.84 g	6.00
TOTAL	16.42

La cantidad de sulfato de hidroxilamina que se obtiene en un proceso completo es de 511 g. Luego el costo de 1 Kg es de 32.15 pesos (M.N.).

2.- REDUCCION DE NO:

Según el proceso la cantidad de materia prima empleada y el costo son:

T A B L A No. 13

MATERIA PRIMA	COSTO (M.N.)
NO 82.8 g	7.90
H ₂ 165.0 g	118.00
H ₂ SO ₄ 110 ml	0.72
CH ₃ OH 500 ml	3.90
TOTAL	130.52

Según el rendimiento usando estas cantidades de materia prima se obtienen 69.5 g de sulfato de hidroxilamina, por lo tanto, el costo por Kg de la sal es de \$1,878.00 pesos (M.N.).

En la siguiente tabla se reúnen los precios totales para cada proceso, con objeto de que se juzgue su conveniencia, sin embargo, hay que tomar en cuenta que el costo es sólo por lo que a la materia prima se refiere; faltaría un análisis del costo del equipo, mano de obra, etc., que podría ser tema de posteriores estudios (en lo tocante al equipo debe hacerse el diseño de cada reactor).

T A B L A No. 14

PROCESO	COSTO POR Kg DE LA SAL OBTENIDA, M.N.
I	625.00
II	
1°	85.00
2°	41.25
3°	11.15
III	
1°	32.15
2°	1878.00

Los procesos más baratos entonces son:

II.- 3^o y III.- 1^o.

El precio de este producto en los Estados Unidos es de 0.83 dólares la libra o sea que 1 Kg al tipo de cambio de 26 pesos por dólar cuesta 47.50 pesos. Sin embargo en México el producto se vende en 1,500.00 pesos el Kg (1980).

Por lo tanto es costeable producirlo por los métodos anteriormente indicados ya que el margen de ganancia es considerable, esto también depende de la demanda en el mercado.

7.- CONCLUSIONES.

1.- Al analizar las vías de síntesis podemos mencionar que el rendimiento más alto lo reporta la reducción de NO, cuando se emplea un catalizador de selenio (= 99.5%).

Las demás vías reportan un rendimiento entre el 74.0 y el 95.0%.

2.- En general el análisis del sulfato de hidroxilamina se basa en reacciones de óxido-reducción, todas son estequiométricas. El método más empleado es el de Raschig, en éste se utiliza $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Todos los métodos tienen un límite de confiabilidad muy aceptable, llegando a precisar 17 ng/ml de la sal en solución, esto sucede en el método potenciométrico cuando se usa un electrodo selectivo de yoduro; además esta determinación es directa.

3.- Sus aplicaciones son múltiples e importantes, de aquí que surja nuestro interés por realizar el presente estudio bibliográfico, como apoyo para trabajos futuros.

4.- Las vías de síntesis más económicas como se menciona son:

1.- Utilizando soluciones de NH_4NO_2 118.5 g/l y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 88.5 g/l.

2.- La reducción del NO_2 .

El desarrollo experimental comparativo de dichas síntesis, el análisis económico vía diseño de equipo son temas sugeridos para estudios posteriores de este trabajo.

8.- REFERENCIAS.

GENERALIDADES.

- 1.- Snell-Ettre, Encyclopedia of industrial chemical analysis, 14, J. Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1971).
- 2.- Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 11, J. Wiley and Sons, Inc., pp. 493 - 508, N.Y. (1966).
- 3.- Lippincott, S.B., etal., Ind. Eng. Chem., 31, 118-120 (1939).
- 4.- Henderson, L.R., Comercial Solvents Corporation, unpublished data.
- 5.- Rosin, J., Reagent chemicals and Standards, 5th. ed., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, p. 230, N.Y. (1967).
- 6.- Reagent chemicals, 4th. ed., Am. Chem. Soc., p. 293-94, (1968).
- 7.- Mitchell, J and Smith, D.M., Aqualmely insterscience Publishers, Inc., N.Y. (1948).
- 8.- ASTM, E 223-68, Standard methods for analysis of H_2SO_4 , American Society for testing.
- 9.- Whitehead, G.S., Anal. Chem., 41, 829, (1969).
- 10.- Apuntes de la maestra: Selma S. Sosa S. Química Experimental, C.U., (1977).

SINTESIS.

- 11.- Balozian, J., Hydroxilamine sulfate. C.A. 3850².

- 12.- Shierz., E.R., Aqueous ammonium nitrate solutions. Swiss, 266,361. C.A. P11045^c.
- 13.- Idem.
- 14.- Barry, W.D., Hydroxylamine sulfate solution. Swiss. 264,601. C.A. P1626^e.
- 15.- A) Inventa, A. G., Hydroxylamine sulfate solution. Brit. 668,610. C.A. P6148^h.
B) Phelps, M. E., Hydroxylamine sulfate. Brit. 660,413. C.A. P279^c.
- 16.- Hydroxylamine sulfate solution. Neth. 6,505,930. C.A. P57458x.
- 17.- Farbenfabriken Bayer, A. G., Hydroxylammonium salts. Fr. 1,502,200. C.A. P88473q.
- 18.- Matuszeusca, L., etal., Hydroxylamine salts, Pol. 56,608 C.A. P107900r.
- 19.- B.S.F. A. G., Improved method for obtaining hydroxylamine sulfate. Ger. 2,005,436. C.A. P16922v.
- 20.- Germann, K., etal., Catalytical gas reaction of nitric oxide and hydrogen to hydroxylamine sulfate in a multiphase system. Ger. 1,956,670. C.A. 16925.
- 21.- Heine, H., Hydroxylamine salt synthesis. Ger. 1,806,537. C.A. 16889q.

- 22.- Yoshida, K., et al., Continuous production of an inorganic salt of hydroxylamine, Japan. 7,440,360. C.A. P142225g.
- 23.- El-Ghatta, H., et al., Catalytic containing platinum metal. Ger. 2,447,972. C.A. P48944b.
- 24.- El-Ghatta, H., et al., Treatment of catalytics containing platinum. Ger. 2,545,803. C.A. P185486p.
- 25.- El-Ghatta, H., et al., Hydroxylammonium salts. Ger. 2,520,734. C.A. P107938.
- 26.- Zirginbl, H., et al., Hydroxylammonium salts. Ger. 1,567,532. C.A. P7171z.
- 27.- Zirginbl, H., et al., Hydroxylammonium salts. Ger. 1,567,512. C.A. P7190e.
- 28.- El-Ghatta, H., et al., Hydroxylammonium salts. Ger. 2,551,314. C.A. P45289t.
- 29.- A) Korczynski, A and Dylewski R., Przem. Chem., 47 (1), 23-5 (1968). C.A. 12396p.
B) idem, 47 (2), 95-9 (1968).
- 30.- Korczynski, A., Crystalline hydroxylamine sulfate. Pol. 54,799. C.A. 25240m.
- 31.- Kalab, V., et al., Hydroxylamine salts. Czech. 155,410. C.A. P100858x.
- 32.- Bekauri, N.G., et al., Acidification of a "disalt" before hy-

drolysis. Tr. Gruz. Politekh. Inst. (4), 38-40 (1976).

33.- Matasa, C., etal., Hydroxylamine derivates. Rom. 52,449 C.A.

Fl40969a.

34.- Runge, W. F and Whermeister, H.L., Hydroxylammonium. Fr.

1,471,462. S.A. P75005x.

ANALISIS.

35.- Jovanovic, M., etal., Mikrochim. Acta, (5), 735-40, (1972).

C.A. 147255k.

36.- Idem., 741-7, (1972). C.A. 147254j.

37.- Lazló Urbanik., Tritimetric determination of hydroxylamine salts, Mezogazdasagi Kutatasok, 6, 334-7 (1933). C.A. 1956⁶.

38.- A) Jovanovic, M., etal., Proc. Anal. Chem. Conf., 2, 191-7 (1970).

B) Szebelledy, K., etal., Coulometric analysis as a presicion method. Z. Anal. Chem., 112, 313-23 (1938). C.A. 5351¹.

39.- A) Szebelledy, K., etal., Coulometric analysis as a presicion method, Z. Anal. Chem., 400-4 (1938). C.A. 6179⁸.

B) Brittom, H. T and Königstein, M. J. Chem. Soc. 673-6 (1940).

40.- A) Takanashi, T and Sakurai, H., Studies on coulometric tri-
tration., Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokio., 13 (1), 1-37
(1963).

- B) Magai, T., et al., Nippon Zasshi, 90 (1), 68-73 (1969).
- C) Khristova, R., et al., Anal Chem. Acta., 85 (2), 301-7 (1976). C.A. 37235g.
- D) Norkus, P., et al., Tekhol. Péchate. Kinofilmov Obrab Ki-Kinoplenki., 2a. ed., 92-3, (1975). C.A. 100342g.
- 41.- Vulterin, J., et al., Chem. Listy., 48, 839-42 (1954). C.A. 13521^a.
- 42.- Jovanovic, M., et al., Mikrochim. Acta, (5), 741-7 (1972).
- 43.- Jovanovic, M., et al., Mikrochim. Acta, (5), 753-4 (1972).
- 44.- Gasparik, J., Chem. Priemysl, 6, 78 (1956).
- 45.- Zaitsev, P. M., et al., Gig. Sanit., 34 (6), 80-2 (1969).
- 46.- Zdenek, Vodra'zka, Chem. Listy, 45, 293-7 (1951).
- 47.- Tur'yan, Yand Smikalova, V., Zavodsk. Lab., 28, 923-6 (1962).
- 48.- Blazek, A., Chem. Listy., 47, 1003-7 (1953). C.A. 3815e.
- 49.- Rupp, E and Maeder, H., Arch. Pharm., 295-300 (1913). C.A. 3727⁹.
- 50.- Kurtin-Acker, A and Wagner, J., Z anorg. aelgem. Chem., 120, 261-6 (1922). C.A. 1375⁸.
- 51.- Tolshikov, V. P., et al., Khim. Teknol., 12, 57-60 (1969). C.A. 8848q.
- 52.-Deshukh, G. S., et al., Z. Anorg. Aelgem. Chem., 273, 272-4 (1953). C.A. 504⁹.

- 53.- Tolstikov, V. P., etal., *Khim Teknol*, 5, 882-8 (1962). C.A. 11958^a.
- 54.- Cooper, S and Morris, J., *Anal. Chem.*, 24, 1360+1 (1952). C.A. 110441.
- 55.- Stähler, A., (Chem. Inst. U. Berlin), *Ber*, 24, 2695-6 (1909). C.A. 2787².
- 56.- Bray, W., Simpson, M and Mackenzie, A., *J. Am. Chem. Soc.* 41, 1363-78 (1919). C.A. 2325⁷.
- 57.- Sant, E. R., *Z. Anal. Chem.*, 145, 257-60 (1955). C.A. 8742^c.
- 58.- Tonabe, Yoshihisa., *Bucoseki, Kagaku*, 21 (6), 747-51 (1972).
- 59.- Ybshiro, H., etal., *Iwate. Daigalku, Kogakuku Kenkym Hokaku.*, 20, 63-8 (1967).
- 60.- Todashi, M., *J. Chem. Soc. Japan.*, 73, 885-9 (1952).
- 61.- Idem, *Zhur. Khim.*, 4012 (1955).
- 62.- Suranova, Z. P., *Khim. Paculeta*, 3, 73-6 (1953).
- 63.- Idem, *Zhur. Khim.*, 4012 (1955).
- 64.- Delwin, P., *Anal. Chem.*, 40 (3), 646-8. C.A. 92818c.
- 65.- Novak, J., etal., *Czech.*, 139-148 (1968).
- 66.- Bruna, W and Rieger, E., *Z. Wiss. Phot.*, 46, 179-81 (1951). C.A. 7448d.
- 67.- Wichterle, O and Hudlicky, M., *Collection Czchoslov Chem. Commons*, 12, 661-71 (1947). C.A. 5803f.

- 68.- Guanini, O. A and Wonesch, E., *Analys. Asoc. Quim. Argentina*, 41, 78-82 (1953). C.A. 4369.
- 69.- Wilhelm, P and Svoda, O., *Mikrochim. Acta.*, 426-33 (1953). C.A. 1201^h.
- 70.- Kolesnikova, T. A and Litvinova, L. P., *Tekhn. Kino Televideniya*, 10 (8), 48-50 (1966). C.A. 16405j.
- 71.- Fishbein, W., *Armed. Forces Inst. of Pathol.* (1967). C.A. 111284d.
- 72.- Jacquemain, R and Gallion P., *Bull. Soc. Chim.*, 12, 996-8 (1945). C.A. 7080².
- 73.- Freymann, M., Freyman, R and Rumpf, P., *J. Phys. Radium*, 1, 30-6 (1936).
- 74.- Gigere and Liu, *Can. J. Chem.*, 30, 948-62 (1952).
- 75.- Whitehead, S., *Anal. Chem.*, 41, (6), 829 (1969).
- 76.- Nightingale and Wagner., *J. Chem. Phys.*, 22, 203-8 (1954).
- 77.- Isikawa, H and Aoki, I., *Bull. Inst. Phys. Chem., Research*, 19, 136-41 (1940).
- 78.- Freymann, M and Rumpf, P., *Compt. Rend.*, 201, 606-8 (1935).
- 79.- Vilminot, S., et al., *Mater Res. Bull.*, 6 (3), 189-97 (1971).
- 80.- Skvortsov, G. A., et al., *Azont. Prom. Dneprodzerzhins Zh., Prikl. Khim.*, 44 (7), 121-158 (1971).
- 81.- Feigl, F., *Rep, Trav. Chim.*, 58, 471-80 (1939). C.A. 5771⁵.

- 82.- Feigl, F and Kiskalo, P., Ministerio. Agr. Dept. Nal. Producao Mineral. Bol. No. 5, 89-98 (1942). C.A. 2581⁸.
- 83.- Barnes, H., etal., Birl. Assoc. United Kingdom, 25, 109-10 (1941). C.A. 7318⁴.
- 84.- Ishidate, M and Sakagushi, T., J. Pharm. Soc. Japan, 70, 308-10 (1950). C.A. 971g.
- 85.- Freigl, F and Stinphauser, M., Mikrochim. Acta, 35, 553-9 (1950). C.A. 499d.
- 86.- Suzuki, K., J. Chem. Soc. Japan, 54, 584-6 (1951).
- 87.- Bremner, J., Analys. Lial., 79, 198-201 (1954). C.A. 7495^b.

USOS.

- 88.- Posner, T., Ber., 36, 4305 (1903).
- 89.- Tinele, A., J. Am. Chem., 24, 50 (1900).
- 90.- Tinele, A., J. Am. Chem., 24, 471 (1905).
- 91.- Posner, T., Ber., 39, 3515-29 (1907). C.A. 303⁷.
- 92.- Posner, T and Rhode, K., Ber., 42, 2785-94, (1909). C.A. 2694⁵.
- 93.- Biedel, A and Schulz, R., Ann., 367, 14-39 (1909). C.A. 2934⁸.
- 94.- Posner, T., Ann., 389, 1-120 (1912). C.A. 1908⁷.
- 95.- Posner, T and Sichert, I., Ber., 6313, 3078-88 (1930). C.A. 2142⁵.

- 96.- Thomas, I and Jones. G. H., Proc. Roy. Soc., 45, 45-9 (1934).
C.A. 4341³.
- 97.- Kiyosi, Aso., J. Agr. Chem. Soc. Japan, 16, 253-64 (1940).
C.A. 6940⁶.
- 98.- Bellovita, V and Cagnoli, N., Gazz. Chem., 69, 602-8 (1939).
C.A. 1978³.
- 99.- Sisler, H and Andrieth, L., Am. Chem. Soc., 61, 3389-91
(1939). C.A. 955⁹.
- 100.- Watson, H. B., Trans. Faraday Soc., 37, 707-13 (1941). C.A.
3417⁹.
- 101.- Scultze, H., etal., P 2,111,729 (1971). C.A. 13932z.
- 102.-Yoshiro, H., etal., P 2,114,029 (1970). C.A. 24782b.
- 103.- Ciusa, R and Terni, A., Gazz. Chim. Ital., (I), 39, 232-6
(1909). C.A. 1145¹.
- 104.- Ciusa, R and Terni, A., Accad. dei Lincei Roma, (5), 15, II
455 (1908).
- 105.- Olander, A., Z. Phipik. Chem., 129, 1-32 (1929). C.A. 344⁷.
- 106.- Ciusa, R and Bernardi, A., Atti. Accad. Lincei, 19, II 58-62
(1910). C.A. 94⁷.
- 107.- Auwers, K. V and Wunderling, H., Ber., 67B, 678-44 (1934).
C.A. 3734³.
- 108.- Freund, M and Ochenbach, F., Ber., 43, 3251-60 (1910). C.A.

698⁶.

109.- Wuyts, H., Bull. Soc. Chim. Belg., 39, 58-66 (1930). C.A.

2720⁴.

110.- Goldstein, C., Helv. Chim Acta, 16, 241-5 (1933). C.A. 2950⁸.

111.- Moureu, C. H and Lazennec, I., Compt. Rend., 114, 1281-83
(1907).

112.- Mannessier, M. A., Gazz. Chim. Ital., 62, 1067-92 (1932).

C.A. 2681².

113.- Kennedy, etal., Proc. Chem. Soc., 23, 167-8 (1908). C.A. 133⁶.

114.- Weissberger, etal., J. Prakt. Chem., 124, 29-32 (1929). C.A.

1094⁷.

115.- Guha, P. C and Chakloder., Proc. Th. Indian Sci. Cong., 157

(1928). C.A. 2999¹.

116.- Mannessier, M. A., Gazz. Chim. Ital., 62, 1067-92 (1932).

C.A. 2681².

117.- Sergeev, etal., Khim. Geteratsike. Soedin., 7 (5), 601-2

(1971). C.A. 59536b.

118.- Pesin, etal., idem. (5), 812-14 (1969). C.A. 3332m.

119.- Sergeev, etal., Khim. Geterotsikl. Soedin., (3), 328-30 (1972).

C.A. 61898k.

120.- Schlecht, H., Ger. offen. 2, 014,984. C.A. 14143e.

121.- Grancesconi, I and Gusmano., Gazz. Chim. Ital., 5 (I), 39,

- 189-202 (1908). C.A. 1144⁷.
- 122.- Posner, T., Ber., 42; 2523-32 (1908). C.A. 2566².
- 123.- Ray, P. R and Sen, H. K., Z. Anorg. Chem., 76, 380-6 (1911).
C.A. 3071¹.
- 124.- Gutmann, A., Ber., 53, 444-6 (1920). C.A. 1944².
- 125.- Zeisel, S and Nowak, A., Ann., 351, 439-449 (1907). C.A.
1238⁴.
- 126.- Chugaev, K and Chernyaev., Compl. Rend., 161, 637-9 (1915).
C.A. 432³.
- 127.- Idem. J. Chem. Soc., 113, 884-97 (1918). C.A. 543⁸.
- 128.- Jakob, W. F and Jezowska, B., Roczniki Chem., 929-53 (1931).
C.A. 2668³.
- 129.- Pilipenko, A. T., etal., Zh. Anal. Khim., 27 (1), 78-83
(1972). C.A. 94069y.
- 130.- Hieber, W and Nast, R., Z. Natierforsch., 26, 321-3 (1947).
C.A. 7191b.
- 131.- Hyams and Nicholson (To Parker Rust Proof Co.) U.S. 2,657,156,
Oct. 27, (1953). C.A. 2558a.
- 132.- Vasko, A. T and Tobolich, V. V., Ukr. Khim. Zh., 32 (11),
1253-4 (1966). C.A. 31597s.
- 133.- Kusub, V. S., etal., Zashch. Metal, 4 (2), 199-201 (1968).
C.A. 73371f.

- 134.- Idem, 4 (4), 362-6 (1968). C.A. 8394x.
- 135.- Gabrielyan, S. G and Oknin, I. V., *Khim. Prom.*, 45 (7), 527-8 (1969). C.A. 93936p.
- 136.- Muelhberg, P and Teumas, F., (To Dow Chemical Co.) U.S. 3,282,851 (1966). C.A. 5379z.
- 137.- Brudz, V., etal., *Prom. Obrzty. Tovarnye Znaki*, 47 (35), 90 (1970). C.A. 38244u.
- 138.- Eberhard, G and Rainer, M., Ger., 87,776 W. PC Olg/153,482,04 Mar. (1971). C.A. 166791y.
- 139.- Adams, M and Overman, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 637-40 (1909). C.A. 1849⁸.
- 140.- Dallas, S., *J. Phys. Chem.*, 35, 1777-83 (1931). C.A. 3901⁶.
- 141.- Nichols, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 841-5 (1934). C.A. 3021⁴.
- 142.- James, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2379-83 (1939). C.A. 5413⁵.
- 143.- James, T., *J. Chem. Phys.*, 10, 464-8 (1942). C.A. 5413⁵.
- 144.- Nichols, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 84-5 (1934).
- 145.- Yasuji, A., etal., *Electrochemical Production of Manganese*. Japan 7,015,210. C.A. 68876c.
- 146.- P. Cook Alton A., U.S. 3,43,795, 25 marzo (1969). Appl. 28 dec. (1965). C.A. 107458c.
- 147.- Shimizu, F., Gensaku, A., (Japan) *Nippon Sanchigaku Zasshi*, 39 (2), 104-8 (1970). C.A. 88972j.

- 148.- Yamashita, Y., etal., Senshoku Kogyo, 21 (2), 92-100 (1973).
C.A. 4696f.
- 149.- P. Coon, D. E., U.S. 3,576,589 (27 Apr. 1971). C.A. 22412m.
- 150.- Szlosberg, E., Proc. Am. Assoc. Textile Chem. Colonst., 510-
16 (1952). C.A. 2491c.
- 151.- Sugimoto, H., etal., Japan 7,021,891 (1970). C.A. 65528a.
- 152.- Idem, Ger. offen. 1,939,015 (1970). C.A. 101765v.
- 153.- Hirshfeld, J., U.S. 3,383,240 (1968). C.A. 20340p.
- 154.- Kosaka, N., (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), Japan 7,039,495
(1970). C.A. 141887e.
- 155.- Hoashi, K., etal., (Kuraray co. Ltd.), Japan 7,031,719 (Cl48D
-922.1) (1970). C.A. 7307n.
- 156.- Sugimoto, H., etal., (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.), Japan
7,132,453 (Cl.D01f) (1971). C.A. 63226p.
- 157.- Sugimoto, H., idem. Japan 7,223,988 (Cl.D06p) (1972). C.A.
166064p.
- 158.- Hirshfeld, J., (Monsato Co.) U.S. 3,671,292 (Cl. 117-62;
D06m) (1972). C.A. 128006p.
- 159.- Sugimoto, H., (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.) Japan 7,208,775
(1972). C.A. 128006p.
- 160.- Miyamoto, H., etal., (Kodai) 7,007,526 (1972). C. A. P875446x.
- 161.- Reginal, G. R., etal., (to Imperial Chemical Industries Ltd.)

- Brit. 586,988 (1948). C.A. 3218d.
- 162.- Takeda, H., (Toyo Rayon Co. Ltd.) Japan 12,637 (66) (Cl.26, 13,151) jul. 18 (1963). C.A. 11311r.
- 163.- Hattori, H., etal., (idem) Japan 11,644 (67) (Cl.23G3) jul. 3 (1963). C.A. 109144j.
- 164.- P. Metzler, F., U.S. 3,432,563 (Cl.260-666.5), 11 marzo (1969) C.A. 88698n.
- 165.- P. Lo Monaco, S., (A.S.C.A.- Applicazioni Chimiche S.P.A.) Ital. 814,326 (Cl.C085) jun. 01 (1968). C.A. 13503g.
- 166.- Hoshina M., etal., (Toray Industries Inc.) Japan 7,037,543 (Cl.C08f). C.A. 65489p.
- 167.- Okuno, K., (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.) Japan 7,228,766 (Cl.C07c, C08f) 29 jul. (1972). C.A. 152892v.
- 168.- Nagashima, T., etal., (Sanyo Chemical Industries Ltd.) Japan 7,141,014 (Cl.C08g, B01j) dec. 03 (1971). C.A. 6127h.
- 169.- Koura, T., etal., Japan Kokai, 7,581,336. (1976). C.A. 128732s.
- 170.- Baher, T. W., etal., J. Water Pollut. Conral Fed., 47, (8) 2114-29 (1975). C.A. 21730n.
- 171.- Mouret, G and Gobert, M., (Colgate Palmolive Co.). Fr. 1,457,678 (cl.D061, C11d) nov. 04 (1966). C.A. 12859h.
- 172.- Gobert, M., (Colgate Palmolive Co.) Ger. offen 1,918,729 (Cl. C11d) Nov. 13 (1969). C.A. 45316k.

- 173.- Gobert, M., idem., 1,914,755 (Cl.Cl1d), Nov. 06 (1969). C.A. 22827p.
- 174.- Mouret, G., 2,126.538 (Cl.Cl1d), 23 dec. (1971). C.A. 115213h.
- 175.- Saburo Akuta and Reijero Koda (Hyogo Prefectural Agr. Expt- Sta). J. Fermentatin Technol., 32, 132-7 (1954). C.A. 11671c.
- 176.- A) Lane, W., Itak. Corp. U.S. 3,843,363.
B) Lane, W., (Kodac Co.) Ger. offen 1,926,491 (Cl.G03c) dec. 18 (1969). C.A. 10585w.
- 177.- Hames, H. T., J. Phys. Chem., 47, 597-602 (1943). C.A. 1175⁹.
- 178.- Paterson, R., (Allied Chemical Corp.). U.S. 3,401,076 (Cl.- 162-70) sep. 10 (1968). C.A. 10772ln.
- 179.- James, J., (Buckeye Cellulose Corp.) U.S. 3,312,686 (Cl.- 260-233) april, 4 (1967). C.A. 3916x.
- 180.- Shchukina, N. E., etal., C.A. 95199k.
- 181.- Eminov, V. E., etal., Otkytiya, Isobret., Prom. Obraztsy, Tovaryne Znaki, 49, (10), 201 (1972). C.A. 1009285s.
- 182.- Morelli, E., Firenze. Atti. Accad. Lineei., 17 (5), II, 74-8 (1908). C.A. 1867⁶.
- 183.- Jones, L and Oesper, R., J. Am. Chem., 42, 515-20 (1910). C.A. 909⁸.
- 184.- P. Dunker. K., Ger. (east), 77,034. nov. 12 (1970). C.A. 142579t.

- 185.- Teranishi, Kiyoshi., etal., (Petrochemical Industries).
C.A. P111776v.
- 186.- Trozzolo and Luber., Anal. Chem., 22, 764-8 (1950).
- 187.- Iwanowska, L., etal., Zesznauk Politech. Zzcecin. Chem., 10,
61-8 (1972). C.A. 55520b.
- 188.- Minneva, V. A., etal., Prom. Obraztsy Tovarnye Znaki, 49 (10),
171 (1972). C.A. 96619x.
- 189.- Maltseva, L. S., etal., Zh. Anal. Khim., 29 (10), 2053-5
(1974). C.A. 667750f.
- 190.- Paolini, F and Paolini, I., Gazz. Chim. Ital., 62, 1059-65
(1932). C.A. 2672⁹.
- 191.- Acharya, G., Nature, 136,644 (1935). C.A. 2435⁸.
- 192.- Sisler, H and Andrieth, L., Trans. Illinois State Acad. Sci.,
31, 144-5 (1938). C.A. 6189².
- 193.- Smith, R and Leighton, P., J. Am. Chem. Soc., 66, 172-7
(1944). C.A. 1430⁷.
- 194.- A) Tafel, J., Chem. Ztg., 32, 135 (1908). C.A. 1246⁸.
B) Idem., Z. Anorg. Chem., 56, 375-84 (1908). C.A. 1928⁹.
- 195.- Loew, O., Chem. Ztg., 31, 912 (1908). C.A. 1579⁹.
- 196.- A) Ciusa and Luzzato, Chem. Zentr., II, 964 (1908). C.A.
1184⁷.
B) Letsche, E., Z. Physiol. Chem., 80, 412-29 (1913). C.A.

801⁸.

- 197.- Idem., Gazz. Chim. Ital., 39 (3), 316-23 (1909).
- 198.- Alvarez, R. U y Hurtado de M, B. T., Proposición para un enfoque del trabajo experimental en los dos primeros semestres de las carreras del área de química, (1977).
- 199.- Perry, J. H., Chemical Engineer's Handbook., Mc. Graw Hill Book Co. Inc., pp. 411-36, New York and London, (1941).
- 200.- Day, R. A. Jr and Underwood, A. L., Quantitative Analysis, Prentice Hall, pp. 240-339, U.S.A., (1974).
- 201.- Willard, H. H., etal., Métodos Instrumentales de Análisis, C.E.C.S.A., México, (1972).
- 202.- Kolthoff, I. M., etal., Quantitative Chemical Analysis, fourth edition, Macmillan Co., USA, (1969).