

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS  
INSTITUTO DE QUIMICA

---

Estudio de los aceleradores  
de la vulcanización del hule

Tesis

que para su examen profesional se

Química

presenta

Alberto Berumen Wadgyrmar

ESTE LIBRO NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



TIP. "ARTE" GOLFO PERSICO 2

MCMXXXIV

6023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS  
INSTITUTO DE QUIMICA

---

Estudio de los aceleradores  
de la vulcanización del hule

Tesis

que para su examen profesional de

Químico

presenta

Alberto Berumen Wadgymar

ESTE LIBRO NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



TIP. "ARTE" GOLFO PERSICO 2

MCMXXXIV

2360

A la memoria de mi padre  
Sr. Carlos Berumen C.

A mi madre  
carifiosamente

A mis hermanos

Al Sr. Prof. Dr. en Química  
**Teófilo García Sancho**  
cuya valiosa ayuda, agradeceré siempre

## INTRODUCCION

*EL tema para el desarrollo de éste trabajo, me fué sugerido por el Sr. Francisco Meléndez de la firma Ruiz Meléndez y Cía. en cuya fábrica se me permitió hacer la practica requerida para completarlo estimando en lo que valen las atenciones que me fueron dispensadas.*

*Habiendo sido aprobada por el C. Jefe de Grupo la elección y tomando en cuenta que hasta la fecha no se ha prestado atención a esta parte de la Química Industrial en México, país en el que la industria del hule es relativamente nueva y que sería imposible presentar un estudio completo al respecto, he hecho un esfuerzo para que dentro de lo posible, esta tesis inicie una labor a la que nadie, que yo sepa, se ha dedicado.*

*Al llevar a cabo este trabajo, unicamente desco marcar un lineamiento para posteriores estudios, verificando al mismo tiempo una serie de trabajos practicos de laboratorio.*



## SUMARIO

---

- I.—Vulcanización.
  - II.—Aceleradores.
  - III.—Estudio químico y síntesis  
de un acelerador.
  - IV.—Conveniencia o inconveniencia  
de su fabricación en el país.
  - V.—Bibliografía.
-

## I.

# Vulcanización

Es la operación mediante la cual se adiciona azufre al caucho para modificar sus propiedades físicas a fin de generalizar su empleo en circunstancias en que no era utilizable antes del descubrimiento de ella. Corresponde el honor de prioridad a Ch. Goodyear de Connecticut, quien en 1839 logró verificarla calentando el caucho con azufre a 135 grados. No patentó el procedimiento. Una parte del producto fué mostrado a Thomas Hancock, e inmediatamente advirtió su valor técnico, procediendo a la experimentación y en 1843 sacó una patente inglesa para la vulcanización del caucho sumergiéndolo en un baño de azufre fundido. En 1844 Goodyear patentó su método consistente en calentar una mezcla de caucho y azufre.

En 1846, Parkes patentó la vulcanización en frío con el uso de cloruro de sulfurilo (SCl<sub>2</sub>)! En sólo siete años se conocieron los tres métodos principales de vulcanización. Es de sentirse que hasta la fecha, a pesar del gran número de patentes que existe, los métodos sean esencialmente los mismos variando sólo los detalles. Vale la pena hacer notar que en 1851 el mismo Goodyear descubrió la ebonita.

Se advierte estudiando los principales métodos actualmente en uso, con excepción del poco importante método de "acidificación," que consiste en el tratamiento por hipocloritos, que la vulcanización consiste en la unión del caucho con el azufre o con el SCl<sub>2</sub>.†

Es inútil hablar de las ventajas resultantes de la vulcanización puesto que transforma un producto bruto de incierta aplicación en un artículo útil y acabado, cuyas propiedades dentro de amplios límites satisfacen las necesidades del consumidor.

El hule vulcanizado comparado con el caucho bruto, es menos sensible a los cambios de temperatura, no se pega a sí mismo, no se endurece tan pronto por la acción del frío, es mecánicamente superior en fuerza de tensión y elasticidad, es más durable y más resistente a los agentes químicos. La dureza puede incrementarse hasta llegar a la ebonita, de acuerdo con la cantidad del azufre.

†-SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Esta reacción es tan valiosa y de tanto alcance en las variaciones, que puede compararse, en cierta forma con la que ocurre entre el hierro y el carbón.

Los principios teóricos que rigen la reacción, aún no se han podido aclarar en forma total aun cuando el proceso ha sido seguido y explicado por Weber y Henriques casi simultáneamente y desde distintos puntos de vista. Heinzeling y Phal hicieron laboriosos experimentos adicionando varias substancias y aun cuando la idea fué buena en algunas operaciones se alejaban de las condiciones en estudio.

Ditmar hizo estudios en los que no se puede negar la labor de investigación pero fueron hechos en condiciones muy alejadas de la práctica por lo que fueron muy criticados.

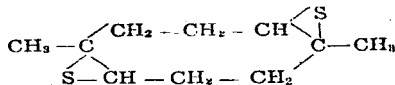
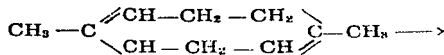
Considerando experimentos de Weber sobre bases menos complicadas unidas a hechos generalmente aceptados se establecieron los siguientes puntos:

La reacción es de adición y no de sustitución; en otras palabras: el azufre o el cloruro de sulfurilo se adiciona en las dobles ligaduras en vez de sustituir su equivalente en hidrógeno. Si la reacción fuese de sustitución, estaría representada por la siguiente ecuación:



Según la ecuación anterior cada tonelada de hule vulcanizado hasta ebonita desprendería aproximadamente 8000 litros de ácido sulfhídrico. Aun cuando en este caso se percibe algo de H<sub>2</sub>S, no se debe a la reacción, sino a las impurezas que lleva el caucho, como proteínas o resinas, o de una reacción de sustitución que puede deberse a excesivo calentamiento.

De acuerdo con la fórmula asignada, al caucho por Harries, y que debido a su sencillez menciono, tenemos:



La fórmula anterior se refiere a la ebonita, que tiene 32.6% de S y corresponde a la encontrada en varias muestras.

Posteriormente W. Ostwald consideró la adición de azufre desde un punto de vista físico-químico. Hizo notar la semejanza entre la vulcanización, el teñido y el curtido. La reacción entre el azufre y el hule es puramente aditiva y las distintas cantidades que reaccionan son una característica del proceso de adsorción.

Mucho más tarde se han referido largas discusiones teóricas sobre si se trata de un proceso químico o de un proceso físico de simple constitución (Ostwald, Stern, Hinrichsen, Hubner, etc.).

Finalmente, Spence dió pruebas de que la substancia de caucho de la balata y de la gutapercha se comporta respecto al azufre de un modo igual que el caucho verdadero y se establece que la vulcanización es una reacción química catalítica que sigue las leyes generales mientras no se tome en cuenta el azufre que no puede extraerse.

Ampliando diré que Spence y Scott han publicado algunos experimentos: que la extracción del azufre por la acetona es un proceso mucho más lento de lo que se ha supuesto, pero que finalmente alcanza un límite. Concluyen por lo tanto que este límite representa el azufre combinado, y de la velocidad de extracción del azufre libre consideran que de todas maneras una porción de éste está adsorbido.

Una de las principales fallas de la teoría de Ostwald es la dificultad para explicar el hecho de que la vulcanización no es un proceso reversible mientras que generalmente la adsorción sí lo es. La imposibilidad de remover por medio de la acetona totalmente el azufre, indica la evidencia de un cambio químico.

La duración de la vulcanización es muy distinta según la cantidad de S y la constitución de los objetos que se fabriquen; sin embargo, puede acortarse mucho por los aceleradores de vulcanización que se agregan a las mezclas.

## II.

### Aceleradores

Puede definirse un acelerador diciendo que es toda substancia que agregada a la mezcla caucho-azufre, sea capaz de disminuir el tiempo o la temperatura de la vulcanización.

Hace ya mucho tiempo que se sabe que ciertos cuerpos inorgánicos como litargirio, óxido de magnesio y óxido o hidróxido de calcio, al agregarse a la mezcla caucho-azufre, reducen el tiempo necesario para obtener una vulcanización característica. Más tarde se han obtenido los mismos resultados con otras substancias tales como sales de sodio de los ácidos débiles.

Hasta hace poco tiempo, el acelerador inorgánico más usado fué el litargirio, que se expendía en el comercio como litargirio amarillo rojizo o como massicot amarillo canario. Una mezcla de 93 partes de hule y 7 de azufre, se vulcaniza en 200 minutos y si se le agregan 10 partes de litargirio a 100 de esa mezcla, se reduce el tiempo a 30 minutos. (140°C.).

Al principio, el efecto del litargirio se atribuyó a su gran conductibilidad calorífica, que permitía distribuir el calor más rápidamente a través del hule, pero Seidl demostró que el ZnO tiene también una alta conductibilidad y sin embargo su efecto aceleratriz es casi nulo. Como resultado de experimentos con varias mezclas, se vió que la elevación de temperatura era ocasionada por reacciones entre las resinas del hule y el azufre y que en presencia del litargirio se llevan a cabo con mayor vigor.

Mientras que las explicaciones dadas por Seidl no se pueden considerar como totalmente correctas, el hecho de que las resinas naturales del hule toman un papel muy importante en la vulcanización, fué ampliamente demostrado por Weber y Stevens en el proceso de aceleración por litargirio.

Weber encontró que el hule extraído con acetona mezclado con litargirio, carga y azufre, no da un producto satisfactoriamente vulcanizado juzgándose por sus propiedades de tensión y elasticidad tomando como tipo las del hule original o hule agregado de resinas. Stevens demostró que el hule extraído no solamente tenía propiedades de tensión inferiores, sino que vulcanizaba más despacio y tenía un coeficiente de vulcanización menor que en el

caso del hule solo y mayor en el caso del hule adicionado de resinas.

El principal valor del litargirio estriba en el hecho de que las mezclas de caucho-azufre en las cuales es incorporado, pueden vulcanizarse por simple calentamiento a la presión ordinaria. La acción del litargirio en el proceso de vulcanización en estas condiciones no está aclarado, pero se atribuye a una protección contra el oxígeno atmosférico que alteraría la superficie de los artículos.

Presumiendo que un agente reductor obraría en la misma forma, se sugirió el uso de sulfitos y derivados del formaldehído o de fenoles fácilmente oxidables como el pirogalol o el p-aminofenol, pero estos no evitan completamente esa alteración de la superficie.

Mientras que el litargirio es el más activo de los compuestos de plomo, otros minerales que contengan óxido o hidróxido pueden de igual manera activar la vulcanización aunque en menor escala.

Para obtener mayor homogeneidad al hacer las mezclas con el compuesto de plomo, se ha usado en América el oleato, o la adición de ácido oléico a la mezcla que contiene el litargirio.

El óxido de magnesio es un acelerador efectivo. Stevens establece una relación entre el litargirio y el óxido de magnesio en el cuadro siguiente, que muestra el aumento del coeficiente de vulcanización de una mezcla de 90 partes de hule y 10 de azufre con cantidades variables de los dos ingredientes:

| Litargirio | Coefficiente | Magnesia | Coefficiente |
|------------|--------------|----------|--------------|
| —          | 1.25         | —        | 1.40         |
| 0.1        | 1.26         | 0.1      | 2.66         |
| 0.25       | 1.27         | 0.25     | 3.31         |
| 0.75       | 1.75         | 0.75     | 4.08         |

En la tabla anterior se ve que el litargirio produce poca aceleración en comparación con la magnesia calcinada.

El carbonato básico de magnesio cuya fórmula de acuerdo con Greider corresponde a  $11 \text{ Mg CO}_3, 3\text{Mg}(\text{OH}) 2.11\text{H}_2\text{O}$  funciona como un acelerador suave y principalmente se emplea como carga.

El hidróxido de sodio es un acelerador muy activo, hecho que fue establecido por Martin al observar que aún con pequeñas proporciones se verificaba una reducción marcada en el tiempo de tratamiento. Por esa razón se observan variaciones en la velocidad de vulcanización de los productos en los que se ha empleado hule obtenido por el procedimiento de alcalización las que se deben a la acción del hidróxido que no fue debidamente arrastrado en el lavado. Para poder distribuir el hidróxido de sodio uniformemente en el hule, se recomienda el uso de un disolvente orgánico o la formación de sales con ácidos débiles orgánicos. La glicerina es un buen vehículo o pueden emplearse también otros derivados hidroxilados como alcoholes o fenoles.

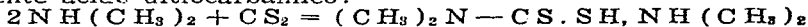
En 1881 Rowley descubrió un método de calentar en un autoclave mezclas de hule y azufre en presencia de amoníaco o de sustancias capaces de ponerlo en libertad al calentar y este se comportó como un acelerador lento, es decir poco activo.

Entre otros compuestos inorgánicos que activan la vulcanización se encuentran el trisulfuro de arsénico de antimonio y los polisulfuros entre ellos los de zinc.

Mientras que el uso de los aceleradores inorgánicos es cada día menor, el uso de sustancias orgánicas para activar la vulcanización se ha generalizado mucho de 1914 a la fecha, aunque ya en 1906 se usaba la anilina en América y en 1907 Oenslager introdujo el uso de la tiocarbanilida que ha encontrado más tarde amplia aplicación. Spence también hizo pruebas que publicó en 1912 en las que indica haber tratado mezclas con nueve partes de azufre en ausencia de materias minerales sustituyéndolas por piperidina.

Sin embargo la primera publicación contenida en la patente que en 1913 sacó Bayer del uso de un compuesto orgánico como acelerador de la vulcanización fue el registro del uso de la piperidina o sus homólogos para este objeto. La aplicación de tales aceleradores orgánicos en Alemania parece haber tenido su origen debido a las dificultades encontradas en los intentos de vulcanización del caucho sintético. La adición de aminas orgánicas se hizo por primera vez en esas pruebas. Parece que el empleo de ellas se debió al deseo de reproducir tanto como fuere posible las condiciones del hule natural en el que se creía que había una parte de constituyentes nitrogenados. Cualquiera que haya sido el punto de vista al adicionar éstas, su efecto como acelerantes no solamente del caucho sintético sino del hule natural fue pronto reconocido. El uso de la piperidina y ciertas aminas alifáticas, no se vió libre de objeciones debido a su carácter volátil y subsecuentemente se encontró que los derivados formados por la acción de estas aminas sobre el sulfuro de carbono eran igualmente efectivas.

La acción de las aminas alifáticas sobre el sulfuro de carbono da por resultado la formación de la sal aminada de el correspondiente ácido ditiocarbámico:



Dimetilamina

Dimetilamina-dimetil ditiocarbamato

El derivado análogo de la piperidina,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SSH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ , se ha llamado frecuentemente piperidin-piperidil-di thio carbamato, pero esta designación no es estrictamente correcta, puesto que en tal compuesto un átomo de hidrógeno del ácido ditiocarbámico es sustituido por el grupo piperidil, y en el compuesto antes mencionado el sustituyente es el radical penta metilénico, por lo que debería llamarse correctamente piperidin pentametilén, di-thio carbamato.

Por el hecho de que todos los aceleradores descubiertos hasta ese tiempo hayan sido bases fuertes o derivados de ellas, se llegó a la conclusión de que su actividad era una función de su ba-

sicidad. La patente que registró Bayer en 1914 para asegurar el uso de tales derivados de amonio o de las bases nitrogenadas orgánicas que tienen una constante de disociación más alta de  $1 \times 10^{-8}$  la hizo de acuerdo con estas ideas.

Peachey demostró que la propiedad de aceleración no está confinada a las sustancias de reacción predominantemente básica, y encontró que los nitroso-compuestos tales como la para-nitroso-dimetil-anilina eran aceleradores activos, y más tarde el nitroso-benceno, un compuesto que no tiene grupos aminos encontró que obraba de manera similar. Se ha probado que el N no es necesariamente un constituyente de un acelerador orgánico, ya que algunos Xantatos y di-thio-ácidos poseen una considerable actividad. Sin embargo el seguro a que se refiere la patente de Bayer no ha sido infructuoso, ya que no se ha encontrado ninguna sustancia con esa constante de disociación que no tenga propiedades aceleradoras.

Mientras que el número de aceleradores orgánicos adoptados o propuestos es de cientos, todos están comprendidos en clases más o menos bien definidas y que pueden enumerarse brevemente en la forma siguiente:

**ACELERADORES NITROGENADOS.**— *Derivados amoniacales de los aldehidos.*— Hexametenotetramina (conocido también como H.M.T., Hexamina y Hex)  $C_6H_{12}N_4$ , del formaldehído; aldehído de amonio del acetaldehído; Furfuramida (Vulcazol), del furfural; Hidrobenzamida, del benzaldehído.

*Aminas alifáticas.*—Piperidina.

*Derivados del Sulfuro de carbono.*— La acción de aminas primarias o secundarias y del sulfuro de carbono, da por resultado la sal aminada del ácido ditiocarbanico: Pentameten-ditiocarbamato de piperidina; Dimetil-ditiocarbamato de dimetilamina.

*Derivados de los aldehidos.*—Benciletilamina:  $C_6H_5.CH:N(C_2H_5)$   
*Aminas aromáticas.*—Anilina, monometilamina, dimetilamina, Toluidina, Fenilendiamina, Dimetil p-fenilendiamina, Difetilamina, Aminofenol. 946f

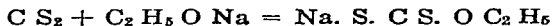
*Derivados con aldehidos.*—Metilen-anilina,  $C_6H_5.N:CH_2$ ; Metilen-difenil-diamina (Con dos moléculas de anilina y una de formaldehído,  $CH_2(NHC_6H_5)_2$ ).

*Guanidina.*— Monofenilguanidina (Acelerene) p-Nitrosofenol.

*Disulfuros de Tiouram.*—Formados tratando los ditiocarbamatos o por agentes oxidantes suaves o por halogenos, como ejemplo citaré el disulfuro de pentameten-tiouram. (Producto de la reacción ente el sulfuro de carbono y la piperidina.  $(C_5H_{10})N.CS.S.S.CS.N(C_5H_{10})$ ).

Entre otras sustancias de diferentes tipos a las cuales se les han encontrado propiedades aceleratrices, se pueden mencionar las bases empleadas para la fabricación de colorantes que algunas veces le dan al hule vulcanizado un color determinado como la fenil-hidroxi-amina.

**ACELERADORES NO NITROGENADOS.**— *Xantatos.* — La clase de aceleradores que no contienen nitrógeno y que puede considerarse de más importancia está constituida por los xantatos formados por la acción recíproca del sulfuro de carbono y soluciones alcohólicas de los álcalis:



Las sales de sodio, potasio, zinc y plomo son todas ellas aceleradores muy activos en presencia de óxido de zinc.

Otros aceleradores no nitrogenados son antraquinona, benzoquinona (cuya actividad es más notable en el proceso de vulcanización de Peachey) y sales de los ditiocácidos como las sales de zinc del ácido ditiobenzoico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSH}$ , y también los correspondientes disulfuros como el disulfuro de ditiobenzoilo,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS. S. S. CS. C}_6\text{H}_5$ .

**UTILIDAD DE LOS ACELERADORES.** — Con la introducción de los aceleradores en una mezcla de hule, azufre e ingredientes de composición, el tiempo de calentamiento para el desarrollo de la vulcanización se reduce. Esto acarrea considerables ventajas al fabricante, ya que la capacidad de una planta de vulcanización determinada se aumenta mucho; ahora hay que hacer notar que la acción de los aceleradores desde otros puntos de vista es benéfica y algunas veces se emplean sin tomar en cuenta la reducción del tiempo. Por ejemplo, no solamente es factible verificar la vulcanización en un tiempo más corto sino a una temperatura más baja, siendo esto una circunstancia que permite el empleo de materiales que son inestables a la temperatura normal de vulcanización. Por otra parte la vulcanización se lleva a cabo en presencia de aceleradores con cantidades de azufre que están en menor proporción que las necesarias para llevarla a cabo en condiciones usuales y esto redundará en beneficio de los artículos manufacturados puesto que queda menos azufre libre y por lo tanto la tendencia al "blooming" (eflorescencia debida al azufre) es menor.

Por último, las propiedades mecánicas del hule vulcanizado hecho con mezclas en las cuales se ha agregado acelerador, son superiores a las de las mismas mezclas tratadas sin acelerador.

**ACTIVIDAD RELATIVA DE LOS ACELERADORES.**—La actividad de los diferentes aceleradores como era de esperarse varía considerablemente y aun en el caso de un acelerador en particular su efectividad puede ser mayor en presencia de algunos ingredientes, que en ausencia de ellos. El ejemplo más notable de este comportamiento lo encontramos en la influencia activadora del  $\text{ZnO}$ . El hecho de que ciertos aceleradores desarrollen su mayor actividad únicamente en presencia de  $\text{ZnO}$  fué establecido desde hace mucho tiempo sin que haya habido una noticia definida relativa a su descubrimiento. Parece que la introducción del  $\text{ZnO}$  en mezclas que contenían acelerador se hizo con el objeto de neutralizar el medio en el cual los ácidos disminuirían la actividad

de las bases orgánicas primeramente empleadas. Por esto se establecieron procesos de laboratorio para probar la actividad de los aceleradores no solamente en mezclas de hule y azufre sino también en otras conteniendo ZnO. Un dato definido de este comportamiento fué establecido primeramente por Cranor en 1919 quien trabajó con varias mezclas agregando 1% de este constituyente. La acción de la tiocarbanilida por ejemplo, depende en gran parte de la presencia de ZnO y es casi inactiva en mezclas que no contienen este producto y en el mismo caso se encuentran los diotcarbamatos. En mezclas que no contienen ZnO poseen poco interés como aceleradores mientras que en presencia de él, su actividad es tal que se les ha aplicado el término de ultra-aceleradores.

La valorización de los aceleradores comunmente va acompañada de pruebas consistentes en tratar una o más mezclas básicas por diferentes proporciones de él, anotando el tiempo necesario para alcanzar el grado tipo de producto vulcanizado. Esto puede basarse en consideraciones sobre cuestiones de vulcanización, o referirse a un tipo definido de propiedades físicas.

Se han adoptado varios métodos para expresar numéricamente la actividad relativa de los aceleradores. Por ejemplo Kratz, Flower y Coolidge, determinaron el "Coeficiente de azufre en exceso" o el aumento en el coeficiente de vulcanización de una mezcla que contenga una proporción tipo de acelerador relacionado con la misma mezcla básica empleada en las mismas condiciones. De sus observaciones se deduce que la actividad de los aceleradores varía dentro de límites bastante amplios: con 0.075 de difenilguanidina se obtienen los mismos resultados que con 1,000 de anilina; esto sin tomar en cuenta la reducción de tiempo puesto que se persiguen propiedades específicas de vulcanización. Twiss y Brazier indicaron claramente la reducción de tiempo producida agregando un acelerador llamando a su resultado "factor de aceleración". Este factor es simplemente la relación entre el tiempo necesario para vulcanizar una mezcla tipo y el tiempo en que ésta se verifica agregando el acelerador. Digamos que uno por ciento de un acelerador reduce el tiempo de 200 a 50 minutos y entonces le corresponde un factor de aceleración de 4 para la proporción de 1%. Aunque este factor varía de acuerdo con la vulcanización tipo adoptada sus variaciones no son apreciables a diferentes temperaturas. El efecto relativo a los diferentes aceleradores debe ser el mismo para cualquier temperatura dentro de los límites corrientes siempre y cuando no sea la inferior a 108°C.

Debido a que la manera de expresar la actividad de un acelerador se ha hecho por muy diferentes métodos, esto ha dado origen a una gran dificultad en las comparaciones por falta de uniformidad en los métodos adoptados.

Se han hecho intentos muy frecuentemente para relacionar las propiedades físicas y químicas de los compuestos con su actividad como aceleradores. La posible conexión entre el poder acelerante y la basicidad fué investigada por Kratz, Flower y Shapiro quie-



nes encontraron juzgando por el coeficiente de vulcanización que la actividad no varía en proporción a la constante de disociación de las bases usadas.

En las series homólogas la actividad de varios de sus miembros es proporcional a sus pesos moleculares-gramo; para pesos iguales los homólogos superiores son relativamente menos activos que los inferiores. Se ha demostrado que este caso no es absolutamente general, ya que un peso igual de tetra-etil-tio-uram (como disulfuro), es ligeramente más activo que el correspondiente derivado tetrametilado.

Por otro lado, en el caso de isómeros se encuentran marcadas diferencias por lo que se refiere a la actividad de las distintas sustancias, por ejemplo la p-fenileno diamina es mucho más efectiva como acelerador que la m-fenilenodiamina. De las tioureas obtenidas por la acción recíproca del sulfuro de carbono y la o-, m- y p-toluidina, respectivamente, el derivado de la p-toluidina es el más activo correspondiendo la menor efectividad al compuesto, orto.

Por lo que se refiere a los ditiocarbamatos, Twiss, Brazier y Thomas han demostrado que los derivados de las aminas primarias son mucho menos activos que aquellos obtenidos a partir de aminas secundarias y esto mismo puede aplicarse a los correspondientes derivados disulfurados de tiouram.

Los mismos autores hicieron notar que los ditiocarbamatos de las aminas primarias no son igualmente activados por el ZnO como en el caso de los carbamatos de aminas secundarias, y que si se llevan las muestras hasta un determinado grado de vulcanización, las propiedades mecánicas son mejores en la mezcla que no contenía ZnO.

**EFEECTO DE LOS ACELERADORES SOBRE LAS PROPIEDADES DE TENSION.** — Al aplicar los aceleradores en escala industrial se evidenció pronto que las mezclas con acelerador daban vulcanizados de propiedades de tensión extraordinariamente buenas. En 1918 por primera vez, Spence estableció que los aceleradores eran usados para mejorar las cualidades físicas además de servir para activar la vulcanización.

Experimentos descritos por Cranor demostraron que las propiedades de tensión estaban ligadas en muchos casos a un coeficiente de vulcanización comparativamente bajo. Fué este mismo investigador quien sugirió que con un incremento de la velocidad de la reacción la cantidad de azufre necesario para entrar en combinación reduciendo el efecto del calor y produciendo los caracteres de la vulcanización, es menos que lo normal. Demostró también que hule de baja calidad cuya vulcanización no era satisfactoria, dió buenos resultados al incorporar un acelerador en la mezcla.

Burnand y Schidrowitz corroboraron estos trabajos, registrando una carga de ruptura de 2.7 kg. por milímetro cuadrado en una muestra vulcanizada con la ayuda de la pentametilén-di-

tiocarbamato de piperidina, habiéndose llevado a cabo la prueba después de nueve semanas de envejecimiento a la temperatura ordinaria; no dieron el coeficiente de vulcanización pero de la observación de sus datos se dedujo que era 1.8. Igualmente Twiss, Brazier y Thomas dieron como ejemplo el caso de una muestra que contenía disulfuro de tetrametiltiouram con una carga de ruptura de 2.8 kg. por milímetro cuadrado.

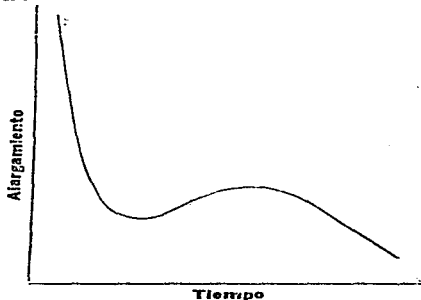
Las altas tensiones obtenidas con coeficiente de vulcanización bajo se encontraron solamente en mezclas que contenían óxido de zinc a más del acelerador. En ausencia de ZnO algunos aceleradores como el aldehydato de amoniaco muestran coeficientes normales con máximo de tensión. La combinación del azufre es directamente proporcional al tiempo de vulcanización cuando no hay ZnO, pero cuando este está presente la gráfica obtenida que registra el azufre combinado con relación al tiempo, es curvilínea.

Un fenómeno curioso que presentan las mezclas que contienen acelerador es el llamado de "discontinuidad" al cual Twiss prestó especial atención. Determinando el alargamiento producido por una carga dada con aumento de tiempo de tratamiento de la mezcla de hule, azufre hexametenotetrarina y ZnO, se advirtió que al principio aumentaba de manera normal la resistencia a la tensión a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento; en otras palabras el alargamiento producido por una misma carga disminuía gradualmente. Al calentar más seguía un aumento en el alargamiento, después del cual el efecto del calor era inverso, es decir que el alargamiento disminuía gradualmente. La curva obtenida por los diferentes datos de alargamiento con una carga de 500 gr. por milímetro cuadrado con relación al tiempo de calentamiento fué del tipo de la figura:

Hay que hacer notar que esta dirección inversa no tuvo lugar durante el período normal de vulcanización, sino después de que el hule había alcanzado el punto que puede llamarse de vulcanización correcta desde el punto de vista de fabricación.

El fenómeno difiere del que se observa cuando las mezclas se vulcanizan con una proporción baja de azufre y que se debe a un calentamiento en ausencia de azufre libre. En los casos anotados por Twiss la inversión se verifica en presencia de una gran cantidad de azufre libre y se debe a este la sobre-vulcanización que origina el ablandamiento intermedio o desagregación.

El ablandamiento no se presenta en mezclas que contengan solo hule, azufre y acelerador, sino que se evidencia solo cuando



hay materiales insolubles, tales como ZnO, China clay, o negro de humo. El efecto es más marcado cuando existen pequeñas proporciones de estos ingredientes y es atenuado si se agregan mayores cantidades. Mientras que el comportamiento es más notable en el caso de la hexametilenotetramina, otros aceleradores, como la p-toluidina, anilina, etc., dan origen a este efecto en menor grado.

**ACELERACION EN PRESENCIA DE PEQUEÑAS PROPORCIONES DE AZUFRE.**—Aunque con objeto de comparar la actividad de los aceleradores, las mezclas contienen un 10% de azufre, generalmente para usos industriales una proporción tan elevada es inadmisibles, especialmente cuando se emplean los ultra-aceleradores, pues en esas condiciones la vulcanización se llevaría a cabo a la temperatura usual produciendo una sobre-vulcanización, con consiguiente alteración en las propiedades físicas de los productos manufacturados.

Schidrowitz y Burnand examinaron la actividad del pentametilenditiocarbamato de piperidina en una mezcla que contenía 2.5% de ZnO y solamente 5% de azufre, el cual sin acelerador no es suficiente para producir una vulcanización satisfactoria. Aun con esta pequeña proporción de azufre los productos obtenidos poseían propiedades físicas superiores siendo el mínimo de acelerador necesario 0.5%. Con menor cantidad los vulcanizaciones presentaban inferiores propiedades físicas. Estos resultados fueron confirmados más tarde en una serie de experimentos en los cuales la cantidad de acelerador se mantuvo constante (0.5%) y variando las proporciones de azufre agregado. La actividad total del acelerador se evidenció con 2.5% de azufre y con mezclas cuya proporción de azufre era menor se obtuvieron datos de tensión muy bajos.

En una serie similar de experimentos Williams demostró que en una mezcla básica de hule, 100 partes, ZnO 3, la hexametilenotetramina da buenos resultados cuando se encuentra en cantidad de 0.5% como mínimo y con lo menos 3% de azufre. Los mejores resultados se obtuvieron con 1% de Hexamina y 3% de azufre. De lo anteriormente expuesto se deduce que aunque el porcentaje de azufre puede reducirse mucho en presencia de aceleradores, la proporción de acelerador necesaria para obtener buenos resultados tiene que ser mayor que en mezclas con una proporción de azufre más considerable.

**ACELERACION A BAJAS TEMPERATURAS.**—Como ya se dijo en párrafos anteriores, la vulcanización se lleva a cabo con lentitud relativa a temperaturas inferiores a las usadas industrialmente. Con los aceleradores activos, sin embargo, la vulcanización puede efectuarse a temperaturas comparativamente bajas dentro de límites de tiempo razonable. En el caso de una mezcla que vulcanice digamos en 300 hs. a 90 grados C. la adición de un acelerador con un factor de aceleración de 300 para el porcentaje empleado reduciría el tiempo a 1 h. La vulcanización puede aun verificar-

se a temperaturas ordinarias, cosa que demostró Cranor. Una mezcla de hule, acelerador, ZnO y azufre, después de treinta y tres días, tuvo uno y medio kilogramos por milímetro cuadrado de tensión y 0.77 de coeficiente de vulcanización.

Si en vez de emplear aceleradores previamente preparados se incorpora a las mezclas el material necesario para que en ella se lleve a cabo la formación del acelerador, la actividad es considerablemente aumentada. Bruni hizo notar que si se agregaba a una mezcla una amina aromática, por ejemplo la anilina y dicha mezcla conteniendo ZnO se somete a la acción de los vapores de sulfuro de carbono la vulcanización se verifica a la temperatura ordinaria.

De manera analoga si a una mezcla de cemento en la que hay ZnO se agrega piperidina y sulfuro de carbono, la vulcanización se lleva a cabo a la temperatura ordinaria y con mucha mayor energía que en el caso de agregar el acelerador ya preparado.

Este principio se puede aplicar al empleo de muchos aceleradores que resultan de la acción mutua de dos o más sustancias que por si mismas no tienen una actividad marcada si se emplean por separado. En estas circunstancias se puede hacer la vulcanización agregando a las mezclas una de ellas y sometiendo las después a la acción de una atmosfera de vapor de la otra. Esto se hace por que permite el empleo de colorantes para el hule que de otra manera (a temperaturas elevadas) no serían estables.

**REDUCCION DE LAS VARIACIONES EN EL HULE POR EFECTO DE LOS ACELERADORES.**—Poco después de introducir el hule de plantación, los fabricantes se quejaron de que mientras las propiedades físicas de los artículos eran en todo caso satisfactorias, no pasaba lo mismo con el tiempo de vulcanización. Se encontró que diferentes envíos tenían una velocidad de tratamiento disímil en las condiciones tipo de tiempo y temperatura dando por resultado una sobre-vulcanización en algunos casos y una operación incompleta en otros. Estos hechos no se registraban en caso de usar el hule Pará del Brasil ni aún en casos de emplear el hule de arboles no cultivados. La continuidad de estas quejas relativas a la variación de tiempo condujo a estudios en los que se encontró que el origen de esa anomalía estaba en la falta de uniformidad en su preparación.

Como una consecuencia de ello se trató de establecer un método de preparación del hule que fuera siempre el mismo, para asegurar lo más posible propiedades iguales en los vulcanizados. Aún cuando en la actualidad se han dejado de sentir, en relación con años anteriores, las quejas de la calidad del hule, en Malaya se considera que un 20% del hule producido se vende en forma de hojas sin ahumar y esto da lugar a las variaciones que llegan a encontrarse aún en hule de alta calidad.

Las variaciones en el tiempo de vulcanización no son ahora de tanta consideración como hace algún tiempo, puesto que con la adición de los aceleradores el tiempo de vulcanización se ha re-

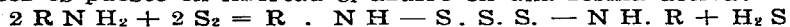
ducido tanto que las variaciones a que da lugar la diferente calidad de hule son casi insignificantes.

Martin y Davey hicieron una serie de experimentos preliminares vulcanizando mezclas con 90 partes de hule, 10 de azufre y acelerador empleando como tal, 2 partes de litargirio, una de magnesia calcinada y una de hexametenotetramina. Emplearon también diversas clases de hule. En esas condiciones encontraron que aún empleando hule puro y acelerador persistían las variaciones, juzgándolas por las pruebas de tensión que ellos tomaron como tipo. En algunos casos los hules que se vulcanizaban relativamente aprisa sin acelerador, en presencia de ellos se retardaban; fuera de esto, se encontró que las variaciones eran mucho menos sensibles en las mezclas que contenían acelerador.

Dos de los hules que mostraban variaciones se trataron con aceleradores orgánicos, solamente que la mezcla fué hecha en las siguientes proporciones: hule 90, azufre 10, ZnO 5 y uno de diferentes aceleradores orgánicos. Puede decirse que las variaciones persistieron ya que una de las muestras requería menos tiempo que la otra, pero al aumentar la proporción de óxido de zinc de 5 a 90 partes por ciento de hule, desapareció la variación en unas muestras y sólo persistió en las que se había usado el aldehidato amónico y en menor proporción en la que se hizo con tiocarbanilida.

**MANERA DE ACTUAR DE LOS ACELERADORES.**—La acción de los aceleradores en el proceso de la vulcanización es comunmente atribuída a la conversión del azufre en una forma activa probablemente por la formación intermedia de un compuesto capaz de producir azufre naciente. Peachey demostró que el azufre puesto en libertad dentro de la masa es capaz de efectuar la vulcanización casi instantáneamente aún a la temperatura ordinaria. Es pues muy probable por lo tanto que la vulcanización acelerada es debida al azufre puesto en libertad por un derivado inestable que es el resultado de una serie de reacciones en las cuales toma parte el acelerador. Muchas de las teorías que han sido expuestas hasta ahora, están basadas en una suposición de esta naturaleza. Debido a la gran diferencia que existe entre las diversas clases de cuerpos que pueden actuar como aceleradores, su manera de actuar puede no ser la misma en todos los casos y aún no se ha propuesto una teoría que pueda considerarse como universalmente aplicable.

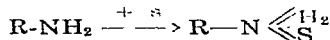
Ostromisslenski cree que en el caso de aminas primarias o secundarias hay una formación intermedia de tiozonidos de los cuales es puesto en libertad el azufre en una forma activa:



La manera como se verifica la descomposición del tiozonido no está claramente explicada, aunque en forma relativamente vaga se dice que esta se lleva a cabo con regeneración de la amina original o del resto aminado, el cual reacciona con nueva cantidad de azufre para dar el tiozonido inestable. Es difícil darse cuenta

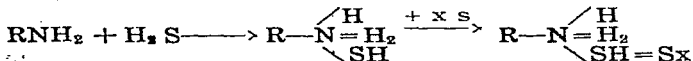
como la amina original puede formarse a partir del tiozónido hipotético ya que en la reacción con el primer azufre, se perdieron dos átomos de hidrógeno. Una explicación más aceptable sería la de que uno de los tres átomos de azufre es fácilmente separable como en el caso del ozono ordinario, pero aún en este caso habría de aceptar que el radical residual, reacciona con un nuevo átomo de azufre.

Kratz, Flower y Coolidge indican que la adición se lleva a efecto en el átomo de nitrógeno, que incrementa su valencia a cinco:



El azufre combinado en esta forma parece estar agregado en forma inestable, y en consecuencia el hule lo toma de allí, regenerando así la amina, después de lo cual se repite el ciclo.

Scott y Bedford ofrecen una explicación diferente y creen que la vulcanización tiene lugar por los polisulfuros análogos al polisulfuro de amonio. La formación de los polisulfuros se dice que es como sigue:



El ácido sulfhídrico necesario para la formación de la amina sulfhídrica se origina de la acción mutua entre el S y las sustancias que siempre acompañan al hule. Se cree que el polisulfuro es la fuente de donde deriva el azufre que toma el hule para vulcanizarse.

Compuestos que se comportan de la manera antes descrita son designados con el nombre de aceleradores polisulfurados del ácido sulfhídrico y a esta clase pertenecen los aceleradores básicos orgánicos que forman los polisulfuros análogos al polisulfuro de amonio.

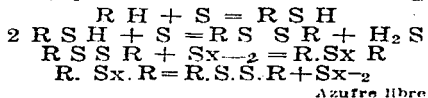
Una segunda clase de compuestos acelerantes llamados comúnmente "carbo-sulfhidril-polisulfuros" comprenden los que poseen el grupo  $\equiv\text{C-SH}$ , tales como las tioureas, mercaptanos y ditiocarbamatos. Los disulfuros de tiouram se consideran como derivados de este grupo por eliminación de hidrógeno como ácido sulfhídrico. Los compuestos que pertenecen a este último grupo pueden formar polisulfuros con azufre directamente mientras que los del primer grupo necesitan ácido sulfhídrico para ello. De esto se deduce que los aceleradores carbo-sulfhidrilados pueden funcionar con hule al que se hayan quitado las resinas mientras que los aceleradores del primer grupo son inactivos en esas circunstancias porque no hay producción de ácido sulfhídrico; esto sin embargo sólo es cierto cuando los constituyentes nitrogenados insolubles en acetona, no reaccionan con el azufre dando ácido sulfhídrico.

Los aceleradores inorgánicos fueron divididos por Scott y Bedford en dos clases: (a) aceleradores primarios, los cuales comprenden aquellos compuestos capaces de formar polisulfuros co-

mo por ejemplo los sulfuros de sodio y calcio; y (b) aceleradores secundarios los cuales se considera funcionan produciendo ácido sulfhídrico a partir de los polisulfuros orgánicos y facilitan así el desprendimiento de azufre activo regenerando también la amina original.

Algunos óxidos e hidróxidos inorgánicos pueden funcionar como aceleradores primarios y secundarios, así los hidróxidos de sodio y calcio, actúan como aceleradores secundarios formando primero sulfuros que son capaces de combinarse con el azufre para dar polisulfuros actuando así como aceleradores primarios. El óxido de Zn y el litargirio por otra parte son capaces de actuar como aceleradores secundarios y no forman polisulfuros en las condiciones de vulcanización. Este punto de vista fué sin embargo modificado más tarde por el descubrimiento de que los polisulfuros de Zinc eran agentes vulcanizantes muy activos; además, experimentalmente se obtuvieron resultados que indicaron que esos persulfuros se formaban al estar vulcanizando. En esas condiciones los óxidos como el litargirio y el óxido de Zinc deberían llamarse aceleradores primarios. Similarmente cuando se presente junto con ditiocarbamatos, el óxido de zinc formará sales que por adición de azufre dan polisulfuros.

Bedford y Sebrell llegaron a la conclusión de que todos los casos de aceleración por medio de cuerpos orgánicos (exceptuando los nitroso derivados) pueden resumirse en el siguiente esquema:



o de una manera más sencilla:

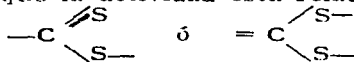


En donde R puede ser hidrógeno, un metal o un radical.

Estos autores afirman que la aceleración producida está determinada por la forma molecular en que se presenta el azufre puesto en libertad en la masa y que el hecho de que el azufre esté en estado naciente no es una razón suficiente para justificar dicha actividad.

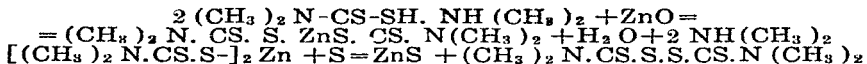
Mientras que los puntos de vista de Bedford y sus colaboradores están basados en la supuesta formación intermedia de polisulfuros Bruni y Romani han formulado una teoría teniendo en cuenta la mayor actividad de algunos aceleradores cuando están en presencia de óxido de zinc. En el caso de los ditiocarbamatos y derivados de la tiourea, se supone que la actividad está relacionada con los grupos:

y no con el grupo amino.



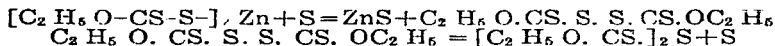
En presencia de óxido de zinc se forma primero la sal de zinc del ditiocarbamato y entonces reacciona con azufre para dar el correspondiente disulfuro de tiouram. En el caso particular del di-

metilditiocarbamato de dimetil amina, las reacciones son como sigue:

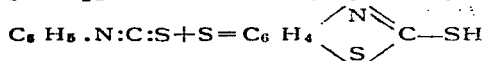
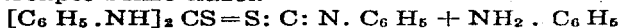


Bajo la influencia del calor el disulfuro se descompone dando el monosulfuro y azufre libre que es entonces el que toma parte en la vulcanización. Romani demostró que los disulfuros de tiouram son capaces de efectuar la vulcanización del hule sin que sea necesario agregar más de cinco por ciento, como tal; dicho de otro modo toman el azufre de compuestos de él.

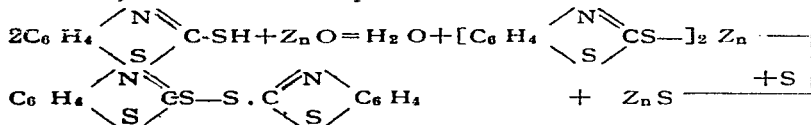
La acción de los aquil-xantatos de zinc parece ser análoga a la de los ditiocarbamatos, formándose dixantogenuros que corresponden a los disulfuros y que son los que suministran el azufre libre.



Los derivados de la tiourea se cree que se comportan de manera más o menos análoga. El primer caso consiste en la formación del fenilsenevol que entonces reacciona con azufre libre para formar mercapto-benzo-tiazol.



Esta es una substancia que no es capaz de producir por sí sola la aceleración pero en presencia del óxido de zinc da lugar a la sal correspondiente y por una serie de reacciones similares a las antes mencionadas, forma el correspondiente disulfuro:



Como en el caso del disulfuro de tiouram, la vulcanización es efectuada cuando el disulfuro pasa a monosulfuro.

De acuerdo con la teoría de Bruni y Romani la proporción de azufre puesto en libertad en forma activa es equivalente a un átomo por cada dos grupos  $=\text{C}:\text{S}$ , que formen parte del ditiocarbamato, xantato o derivado de la tiourea y por ello se formaría un equivalente de sulfuro de zinc. Si todo el azufre que se combina con el hule fuera suministrado por medio de las reacciones anteriores, la producción de un hule vulcanizado con un coeficiente de vulcanización de 1.0 necesitaría en caso de emplear dimetilditiocarbamato de dimetilamina, aproximadamente un 10% de acelerador y sin embargo se puede llevar a cabo la vulcanización a 140 grados en unos pocos minutos con solo un 0.5% de este cuerpo. Esto pue-



de explicarse si el monosulfuro formado a partir del disulfuro, es capaz de combinarse con el azufre presente para regenerar el disulfuro que entonces verifica el mismo ciclo de reacciones. En estas circunstancias, pequeñas proporciones de aceleradores que sean capaces de formar un disulfuro inestable, en las condiciones de vulcanización dan origen a una gran cantidad de azufre activo empleando el monosulfuro como agente portador.

Tanto la teoría de Bruni y Romani como la de Scott y Bedford son muy parecidas y explican parcialmente la actividad de los ultra-aceleradores. De acuerdo con los primeros, el óxido de zinc es necesario para la formación de una sal de zinc que reacciona con el azufre para dar los disulfuros de tiouram u otros. Los segundos creen que el óxido de zinc da origen a sales de zinc que al reaccionar con el azufre dan polisulfuros.

Bedford y Sebrell demostraron que las sales orgánicas de zinc se forman aún a temperatura ordinaria en el caso de ciertos aceleradores y observaron que una mezcla para cemento que contenía óxido de zinc y azufre, se clarificaba al poco tiempo de agregar anilina o toluídina y sulfuro de carbono. Esto se atribuye a la reacción del óxido de zinc para formar una sal soluble en benceno; algunas veces se depositan momentáneamente cristales en el cemento evidenciando la existencia de esa sal. Sin embargo no está satisfactoriamente explicada la necesidad de agregar mayor cantidad de óxido de la necesaria para formar dicha sal. En la práctica aún cuando se usan aceleradores previamente preparados, es necesario un pequeño exceso de óxido por lo que la acción del mismo debe ser más amplia que la que se le atribuye. Bedford y Grey así como Witby, sugieren que el óxido de zinc puede funcionar también como neutralizante de las materias ácidas presentes en el hule o resultantes de las descomposiciones de los aceleradores.

Una explicación del mecanismo de la acción de los nitroso-compuestos, tales como nitrosobenceno y nitrosófenol, que no contienen grupos aminos, no se ha propuesto aún. Bruni y Romani se imaginan que se verifica una reacción entre el grupo nitroso y la doble ligadura del hidrocarburo en la misma forma en que los compuestos no saturados dan derivados con el nitrosófenol, como el eugenol. Bedford y Sebrell más tarde dieron la explicación del funcionamiento diciendo que era similar a la del litargirio, efectuando una reacción con el azufre y desprendiéndole como ácido sulfhídrico.

La suposición de que la aceleración no se efectúa por regla general debido al compuesto agregado como acelerador sino por un producto formado al reaccionar con el azufre, ha conducido a hacer reaccionar el acelerador con azufre antes de introducirlo en el hule. Le ventaja que se atribuye a esto es asegurar una reacción completa, pues en las condiciones de vulcanización, puede darse el caso de que esta reacción no se verifique y entonces la substancia agregada no funciona como acelerador.

**APLICACION DE LOS ACELERADORES.**—Aún cuando el número de substancias capaces de actuar como aceleradores es con-

siderablemente grande, sólo algunos de ellos se emplean en la práctica. Las consideraciones que influyen en el fabricante para escoger un cuerpo apropiado para acelerador han sido tratadas someramente por Rosenbaum y L. E. Weber. En primer lugar debe hacerse notar que los cuerpos más apropiados son los más activos, en efecto la actividad de algunos aceleradores especialmente a temperaturas comparativamente bajas es algunas veces insuficiente y otras produce sobre-vulcanización dándose este caso en las operaciones preliminares como la mezcla y molienda, evitando así el uso subsecuente del material. Esta vulcanización prematura lleva el nombre de "scorching" que en México se llama "cocción" y puede evitarse tratando el hule en dos porciones, una de las cuales lleva el acelerador y los materiales de carga y la otra el azufre. Las porciones se trabajan separadamente hasta que tienen casi la plasticidad deseada, uniéndose entonces, en cuyo caso el trabajo posterior es de corta duración. Sin embargo, en caso de aceleradores muy activos que se trabajan en grandes cantidades de hule, el calor retenido por la masa es suficiente para producir la vulcanización incipiente. Otra objeción al uso de aceleradores muy activos se debe a que hay que emplear cantidades muy pequeñas para producir el efecto deseado y ocurren errores en la pesada por lo que generalmente se expenden diluídos con óxido de zinc.

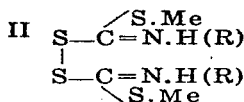
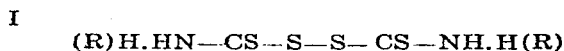
Otro método que ya se ha patentado, consiste en provocar la formación del acelerador en el seno de una materia inerte, por ejemplo: la piperidina se hace absorber por China-clay y entonces se expone esta masa a la acción de los vapores del sulfuro de carbono, de tal manera que cuando el producto se vende, consiste de una parte del ditiocarbamato formado y tres de China-clay (en peso). Un acelerador preparado en esta forma, cuando es muy activo, facilita su uso, disminuyendo los errores en las pesadas. Por regla general, una reducción del tiempo de vulcanización de unos cinco minutos, no es una dificultad considerable para el control del tiempo de calentamiento.

También debe tomarse en consideración como punto importante la toxicidad de una substancia al escoger un acelerador. La para-fenilenodiamina, que da muy buenos resultados, es extraordinariamente venenosa y en la actualidad es poco usada, ya que es la más venenosa de las substancias propuestas para tal uso. La hexa-metileno-tetramina produce irritación en la piel, pero esto puede evitarse lavándose las manos y la cara con solución de carbonato ácido de sodio. La anilina, que también fue grandemente empleada y que en la actualidad se usa poco, también produce efectos poco satisfactorios y con respecto a la para-nitroso-dimetilanilina, se ha visto que también produce alteraciones en la piel.

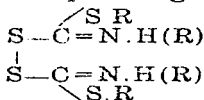
### III

## Monosulfuro de Tetrametil Isoiuram

J. V. Braun hizo notar que los disulfuros de tiouram que no están completamente alquilados en el N y que son combinaciones de la fórmula I, están capacitados para formar sales por desplazamiento de la ligadura y las sales II,



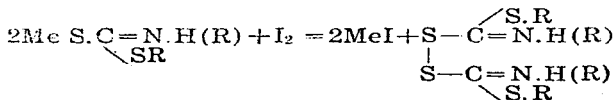
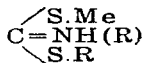
así formadas son el material para una serie de combinaciones a las que designó con el nombre de disulfuros de Iso.thiouram. En



esa oportunidad, se hizo notar someramente que se podían obtener las mismas isocombinaciones partiendo de ditiouretanos y siguiendo las investigaciones de Fromm y Bloch: los

uretanos sulfurados que contienen H en el N se transforman en sales de la Fórmula:

y como se pudo demostrar fácilmente, dos moléculas de estas sales por oxidación se dejan copular por ejemplo: con auxilio del yodo, en una molécula de disulfuro.



Por esta observación investigó mayor número de Dithioure-tanos según estos lineamientos, y en consideración a los métodos de preparación tan prolijos y el conocimiento lleno de lagunas de las propiedades de los dithioure-tanos estudió más de cerca estas combinaciones.

### MÉTODOS DE PREPARACION DE LOS DITIURETANOS

Para la preparación de los uretanos sulfurados, se conocían

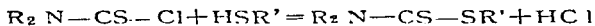
solamente 4 métodos: I.—Adición de H<sub>2</sub>S al rodanato de alquilo R.SCN. II.—Adición de mercaptanos HS.R a los senevoles SC.NR. III.—Descomposición de los isotioureidos por el CS<sub>2</sub> y IV.—Condensación de cloruros de tiocarbamina Cl. SC.NR<sub>2</sub> con mercaptanos.

De éstos 4 métodos de los que sólo el III conduce a uretanos que tengan en el N uno o dos alquilados el I y el IV sólo tienen poca aplicación práctica y también el II y III que habían sido los más usados son molestos, costosos y requieren mucho tiempo. De esto depende que el número de los cuerpos del grupo de los tiouretanos conocidos sea corto y que dichos cuerpos por separado demuestren sólo ligeras variaciones en su composición.

Casi todos pertenecen a la serie aromática en la que todos contienen en el fenilo, N— en parte unido con el H (en algunos casos) o en parte unido, con un resto alifático; los grupos alifáticos unidos al S demuestran solamente pocas variaciones.

Además de estos métodos, Braun estudió otros dos, de los que quizá uno no demuestre grandes ventajas bajo el punto de vista práctico, el otro en cambio se ha demostrado que es muy cómodo y fácil de usar en todos los casos que se puedan pensar: Por un lado es la acción del éster etílico del ácido clorotio-carbónico, y por otro lado la condensación de sales del ácido ditiocarbaminico con combinaciones que tengan halógeno.

El primer método recuerda la preparación de Billiter de uretanos sulfurados partiendo de mercaptanos y cloruros thiocarbaminicos.



La que parece según las investigaciones hechas que sólo se deja aplicar a las aminas secundarias, por consiguiente sólo sirve para preparar uretanos doblemente alquilados en el N. Con bases primarias no se obtienen productos completamente puros tal vez porque los 2 átomos de H pueden entrar en reacción con el éster clorado al mismo tiempo.

El etilester del ácido clorotiocarbónico necesario para la práctica se obtuvo hace largo tiempo por Klason.

Hay que hacer notar que este cuerpo se distingue por su gran actividad química y que su preparación no presenta grandes dificultades por lo que posiblemente pueda encontrar diversos usos.

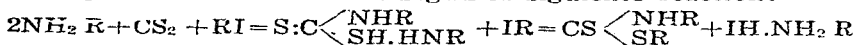
Mucho más importante que el primer método para la preparación de los uretanos sulfurados es el segundo, para el cual se utilizan como materia prima las sales de los ácidos ditiocarbámicos.

Este segundo método cuyo estudio fué hecho por Braun, fué usado por Losanitsch para preparar derivados azufrados metilados a partir de la sal de amonio del ácido fenilditiocarbámico:

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N.H.CS.SNH<sub>4</sub> y por Fusch a partir de la sal de potasio del ácido fenil ditiocarbásinico C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH.CS.SK por medio del CH<sub>3</sub>I; pero aparentemente ninguno de ellos hizo observar que dicho método podía ser enormemente generalizado y además simpli-

ficado puesto que en vez de partir de los ditiocarbamatos se puede partir de la solución alcohólica de la amina correspondiente (2 mol) y de sulfuro de carbono (1 mol).

Al agregar el halogenuro alcohilado (1 mol) se verifica una reacción que ya en frío es completa y que por ejemplo para una amina primaria se verificaría según la siguiente reacción:



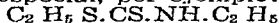
El uretano formado después de haberlo dejado reposar por algún tiempo se precipita con agua. Para esta reacción pueden emplearse aminas primarias y secundarias alifáticas y aromáticas así como bases hidroaromáticas, también la sal  $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{SH}.\text{NH}_3$  y por otra parte los halogenuros usados pueden ser variados.

#### Fenómenos de disociación de los ditiouretanos y consideraciones sobre la descomposición de las betainas.

De las propiedades de los uretanos sulfurados se ha estudiado de manera más completa su comportamiento a altas temperaturas y de acuerdo con ello estos cuerpos fueron divididos en dos grupos, uno en los que el N se encuentra completamente alcohilado y en el otro incompletamente.

Los del 1er. grupo son compuestos muy estables y resistentes a la temperatura y pueden ser destilados y también calentados bajo presión sin sufrir descomposición alguna.

De manera muy distinta y curiosa se comportan los uretanos que tienen unido a su N uno o dos átomos de H; y las pocas y ligeras observaciones que sobre este punto se conocen permiten reconocer que en este caso se tienen ciertas condiciones y fenómenos poco claros que requieren un estudio especial, por ejemplo: se encuentra que compuestos como:



a altas temperaturas dan senevol y mercaptano, es decir que se verifica la siguiente reacción:  $\text{RS.CS.NHR} = \text{S}=\text{C}=\text{NR}+\text{HSR}$  mientras que por otra parte conforme el método antes citado se obtiene a alta temperatura dicho cuerpo a partir del senevol y el mercaptano.

Por experiencias sobre un gran número de uretanos de fórmula general  $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{SR}$  y  $\text{NHR}.\text{CS}.\text{SR}$ , Braun obtuvo los siguientes resultados:— tanto los uretanos sulfurados monoalcohilados como los no alcohilados no pueden ser calentados a la presión ordinaria porque sin excepción sufren a una alta temperatura, aproximadamente entre 150 y 200 grados una descomposición total en mercaptano y senevol.

La descomposición se verifica también si se efectúa en corriente de H. o de  $\text{CO}_2$ .

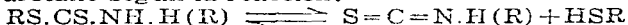
Bajo presión estos cuerpos pueden ser llevados a esa temperatura sin sufrir ninguna descomposición y aun conservando durante mucho tiempo esta temperatura, la descomposición solo es muy pequeña. De acuerdo con noticias más antiguas es posible ob-

tener tiouretanos por calentamiento bajo presión de senevol y mercaptano. A la temperatura ordinaria y en recipiente cerrado se observó en un caso (propil-mercaptano y bencilsenevol) una combinación lenta con formación de uretano.

Al vacío el comportamiento de los ditiouretanos es distinto: algunos como por ejemplo:  $\text{CH}_3\text{NH}$ . CS.  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_1$  NH. CS. S.  $\text{C}_2\text{H}_5$  pueden ser destilados sin sufrir descomposición y pueden ser obtenidos puros por ese camino mientras que otros sufren también al vacío una descomposición total.

La explicación más factible que V. Braun emite sobre este comportamiento ya que no se conocen experiencias más precisas es la siguiente: ditiouretanos en cuyo N tengan H (1 ó 2 átomos) representan un sistema labil en equilibrio  $\text{RS} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{H}(\text{R})$

La labilidad del sistema explica una descomposición parcial del vapor del uretano según la reacción:



y al contacto del aire debe verificarse una volatilización acompañada de descomposición. Como esto no se verifica sino más bien estos cuerpos son estables hasta una relativamente alta temperatura sólo podría explicarse por esa pasividad de los compuestos carbonados que se observa en tantos casos y que hace que esta descomposición del estado de equilibrio no se verifique o se verifique tan lentamente que no puede ser notado (que la descomposición de los ditiouretanos aunque sea en forma de huellas se verifica aun a la temperatura ordinaria, puede ser notado por contacto prolongado del cuerpo con el aire debido a que siempre aparece un debil olor a mercaptano). A alta temperatura disminuye la pasividad del compuesto carbonado y principia una descomposición notable, por esta razón en el caso de los uretanos con punto de ebullición bajo al destilar enérgicamente, puede creerse que se trata de una descomposición que solo principia a alta temperatura y que a esa misma temperatura es total.

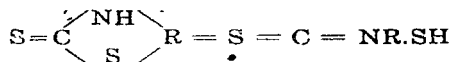
Una destilación sin descomposición al vacío puede verificarse cuando la temperatura para una descomposición notable sea más alta que la necesaria para la tensión de los vapores de uretano a ese vacío (20 m.m. por ejemplo).

En tubo de presión se establece el sistema de equilibrio entre uretano, mercaptano y senevol de acuerdo con la fórmula:

$\text{Cm} \times \text{Cs} = \text{K} \cdot \text{Cu}$  ( $\text{Cm}$  = concentración de mercaptano,  $\text{Cs}$ , del senevol y  $\text{Cu}$  la concentración del uretano). A una alta temperatura  $\text{Cm}$  y  $\text{Cs}$  (especialmente en el caso de mercaptanos y senevolos fácilmente volátiles) alcanzan un valor elevado de la fase gaseosa y se obtiene debido al sistema de equilibrio ya conocido una formación mayor del uretano ( que es mucho menos volátil) por enfriamiento llega este último a una zona de temperatura en la cual por la pasividad del mismo tiende a ser estable.

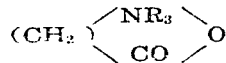
Una demostración experimental de esta explicación hasta este momento hipotética si bien de acuerdo con nuestras ideas actuales sobre estado de equilibrio solo podría lograrse por una serie

de determinaciones de estados de equilibrio en distintos sistemas de tiouretanos senevoles y mercaptanos ( por análisis). Pero desde luego puede afirmarse que es imposible admitir que este fenómeno sea una reacción reversible, la cual abajo de una temperatura determinada tenga un sentido y arriba de esa temperatura un sentido contrario y que por lo mismo ambos productos sólo puedan existir simultáneamente a una determinada temperatura (temperatura de equilibrio) puesto que de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs un punto de equilibrio de esta naturaleza solo puede presentarse cuando n componentes aparecen en n+2 fases mientras que en este caso se trata de 2 componentes y 2 fases (el líquido y el gaseoso o respectivamente en el caso de uretanos sólidos, es decir abajo de su punto de fusión, el sólido y el gaseoso). La descomposición de los ditiouretanos presenta una cierta analogía con la de los compuestos de amonio. La descomposición de estos últimos en los que se refiere a casos en que el nitrógeno está unido a cinco radicales monovalentes son ya muy conocidos; el caso en que una cadena cerrada satura dos valencias del nitrógeno pentavalente, como es el caso de las betainas, tiene su análogo en los tiouretanos y se necesitan estudiar en primer lugar los fenómenos de descomposición de estos que posiblemente se verifiquen de una manera intramolecular:

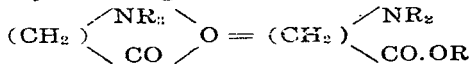


Con referencia a esto puede hacerse mención de un trabajo publicado por Willstatter sobre las betainas, tanto más cuando que Willstatter describe experimentos muy interesantes que permiten una interpretación similar y sencilla en el caso de los ditiouretanos.

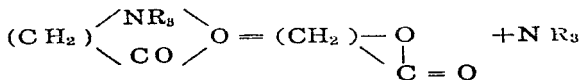
Los hechos observados por Willstatter son concretamente los siguientes: Betainas de la fórmula general:



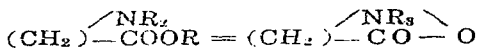
sufren a una alta temperatura que varía según cada caso una descomposición que da origen a esteres animados.



o a bases terciarias y lactonas (respectivamente ácidos no saturados).



Por otra parte los amino esteres calentados bajo presión a una temperatura superior a su punto de ebullición se transforman en betainas.

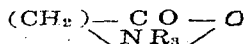


Willstatter demostró en los casos más sencillos como en el del ester metílico del ácido dimetil amino acético donde los fenómenos no se complican por la separación de la lactona lo siguiente:

Entre el ester metílico del ácido dimetil amino acético y la betaína puede efectuarse una migración reversible, bajo 135 grados de temperatura, ambos isómeros son estables, entre 135-203 grados la betaína es estable y el ester está en la forma labil y sobre 203 grados la betaína no es capaz de existir. Fenómenos como el descrito deben señalarse como característicos que apenas se adaptan en el marco de nuestros actuales conocimientos sobre el equilibrio químico que en todo caso son una novedad no observada hasta ahora.

Sin embargo, parece como que pueda evitarse esta dificultad y encontrar una sencilla interpretación para todas las observaciones de Willstatter. Tan sólo no hay que perder de vista que una migración completa del amino ester en betaína por calentamiento a presión es efectuada a una temperatura mayor que la del punto de ebullición del primero.

Como es el caso en todos los derivados del N. pentavalente, un cuerpo de esta fórmula:



se encontrará en equilibrio cuando se descomponen en parte con formación de derivados de N trivalente y por lo mismo hay que aceptar a cualquier temperatura se mantiene un equilibrio entre la betaína y el ester, regulado por la ecuación general.  $C_B = K C_E$

En donde  $C_B$  expresa la concentración de la betaína y  $C_E$  la del ester de la betaína se explica exactamente cómo en los tiouretanos, porque a consecuencia de la solidez de la unión del carbono, la desintegración intramolecular indispensable para la formación del equilibrio tiene lugar solamente mucho muy despacio; a temperaturas mayores se efectúa notoriamente más rápido y puesto que a esta temperatura el ester así formado destila, se efectúa, pues, completamente, en corto tiempo.

En tubo a presión y a una temperatura superior al punto de ebullición del ester  $C_E$  crecerá fuertemente y la reacción por lo mismo tendrá lugar en el sentido de derecha a izquierda de la ecuación antes expuesta. La betaína separada en forma sólida al enfriarse se encuentra en los límites de temperatura dentro de los cuales a consecuencia de la inactividad de las ligaduras del carbono se descompone muy lentamente permaneciendo estable hasta que se eleva a mayor temperatura nuevamente (a presión ordinaria o reducida pero no aumentada).

La descomposición de los tiouretanos tiene en cierto sentido interés práctico puesto que la sal de amonio del ácido ditiocarbámico,  $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{NH}_4$  es un cuerpo muy accesible y puesto que su condensación con compuestos halogenados es muy sencilla y los uretanos de fórmula  $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{SR}$ , al descomponerse forman sustancias o



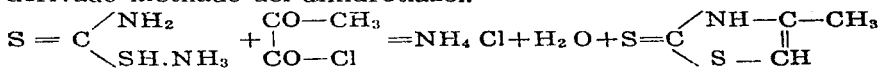
cuerpos fácilmente separables unos de otros (mercaptanos y ácido sulfocianico  $\text{NH}_2\text{CS.SR}=\text{CNSH}+\text{HSR}$ ) se puede de este modo, en poco tiempo llegar de los compuestos halogenados a los correspondientes hidrosulfuros. Estos últimos se obtienen así libres de sulfuros  $\text{R}_2\text{S}$  lo que no puede evitarse usando sulfhidrato de potasio.

### CONDENSACION INTRAMOLECULAR DE LOS DITIOURETANOS.

Además de su descomposición en mercaptano y senevol, puede sufrir también la molécula del ditiouretano una segunda transformación consistente en una condensación intramolecular en la cual toman parte el hidrógeno unido al N y el grupo alquílico unido al S y que conduce a cuerpos de fórmula general:

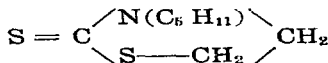


La siguiente consideración condujo a Braun a hacer experiencias sobre esta transformación intramolecular: compuestos halogenados se condensan como se ha dicho muy fácilmente con el grupo sulfhidrilo de un ditiocarbamato. Por otra parte se sabe desde hace tiempo que compuestos conteniendo halógeno y oxígeno (cetonas halogenadas), dan compuestos cíclicos calentadas con ditiocarbamatos, por ejemplo, según observaciones de Miolati, la cloracetona con el ditiocarbamato de amonio da el derivado metilado del dihidrotiazol.

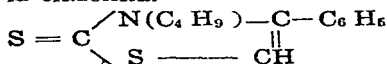


Era de esperarse que pudiera obtenerse en condiciones apropiadas el poder ligar al S de las sales del ácido ditiocarbámico toda una serie de radicales halogenados o conteniendo oxígeno o etoxilos y el transformar los uretanos azufrados así obtenidos en cuerpos de constitución cíclica mediante descomposición intramolecular con producción de hidrácido, de agua o de alcohol. Esto se ha obtenido en algunos casos y en otros no.

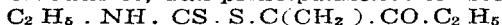
Compuesto dihalogenados y quetonas halogenadas, aun a baja temperatura transforman directamente sales del ácido ditiocarbámico en compuestos cíclicos, por ejemplo de la isoamil amina,  $\text{CS}_2$  y bromuro de etileno se obtiene exclusivamente el compuesto de tiazolidina.



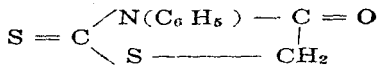
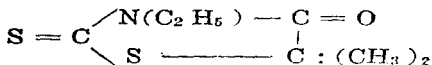
Otro ejemplo: de isobutil amina  $\text{CS}_2$  y bromo aceto-fenona se obtiene el derivado de la tiazolina.



En cambio se obtiene la formación de uretanos abiertos, empleando ésteres de ácidos  $\alpha$  halogenados: etilamina CS2 y éster del ácido  $\alpha$  bromo isobutírico, dan principalmente el éster.



Si se calientan estos cuerpos no sufren la descomposición del senevol mercaptano sino que se transforman en derivados cíclicos estables.



El bromoacetal no muestra tendencia alguna a condensarse con sales del ácido ditiocarbámico.

## SINTESIS.

### (Parte experimental)

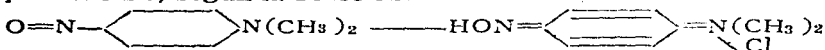
Las materias necesarias para la preparación de este acelerador según lo antes expuesto son: sulfuro de carbono, resaca cáustica y dimetil amina.

Para la obtención de ésta última, partí de la dimetil anilina, porque esta reacción se utiliza en la industria para la fabricación de aminas secundarias.

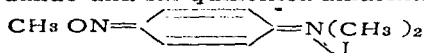
Seguí este camino debido a que las aminas aromáticas terciarias tienen la propiedad de reaccionar, al igual que los fenoles con el ácido nitroso, dando nitroso derivados, entrando el nitrosilo en posición para. — respecto al grupo amina.

La base p-nitroso dimetil-anilina, existe sólo en la forma monomolecular verde.

Las sales de la p-nitroso dimetil-anilina tienen reacción neutra; ahora, como el clorhidrato da reacción ácida al tornasol, se deduce que las sales en cuestión no pueden derivarse por la simple adición de HCl al grupo dimetil amínico, se admite pues que la formación de esta sal va acompañada de una isomerización con formación de un sistema quinónico, adicionando el H y el Cl en posición 1.7, según la reacción:



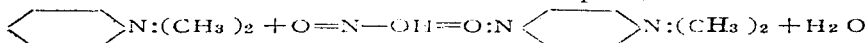
Esto se comprueba: porque la nitrosodimetil-anilina adiciona yoduro de metilo dando una sal quinónica amarilla de fórmula:



que tratada con el álcali da dimetil amina y no trimetil amina. El grupo -M:(CH3)2 se pone en libertad con gran facilidad del núcleo benzcénico bajo la acción hidrolítica de los álcalis.

Operando con un tercio de molécula gramo de dimetil-anilina, disuelta en 250 c.c. de ácido clorhídrico 5N en un vaso de precipi-

tado de paredes gruesas rodeado de hielo y agregando 200 gr. de hielo machacado, con agitación mecánica, se adiciona poco a poco con un embudo de llave, una disolución fría de 25 gr. de nitrito de sodio en 100 c.c. de agua, manteniendo la temperatura inferior a 5 grados C. Se deja una hora en reposo y se escurre en la trompa el clorhidrato formado que es de color naranja. Se seca el producto en B.M. y luego en el desecador al vacío sobre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rendimiento 90% del teórico. Para el paso siguiente se prefiere el producto húmedo tomando en cuenta el tanto por ciento de humedad.



Esta operación la verifiqué varias veces, habiendo obtenido en todas ellas un rendimiento de 55-56 gr. En seguida se dispone el aparato para someter la p-nitroso dimetilaminina a la acción de la sosa cáustica. Esto consta de un matraz de destilación fraccionada de un litro de capacidad unido a su correspondiente refrigerante, cuyo extremo va unido a una vasija colectora, donde se colocan 60 c.c. de HCl 2N. En la boca del matraz se adapta un tubo ancho que se cierra por un tapón. Se calienta a la ebullición una lejía de sosa obtenida disolviendo 25 gr. de NaOH en 500 c.c. de agua se coloca un trozo de piedra porosa para regular la ebullición) y por el tubo adaptado al matraz se van gregando 18.6 gramos de clorhidrato de nitroso dimetilaminina, en pequeñas porciones, tapándolo después de cada adición.

Cada nueva adición se hace cuando hayan desaparecido las gotas oleaginosas de la base libre y finalmente se mantiene la mezcla a la ebullición hasta que adquiere un color pardo rojizo. La dimetilaminina que se desprende queda disuelta en el HCl del recipiente colector y su contenido debe tener reacción ácida aun después de terminada la operación. Se evapora esta disolución ácida en una cápsula plana, primero a fuego directo y luego sobre el B.M. hasta sequedad y el residuo cristalino que queda seco se puede purificar por recristalización en un poco de alcohol absoluto.

Este último paso no lo verifiqué, cuando este trata de estudiar la posibilidad de una síntesis industrial y en ella se usan productos técnicos y no químicos puros.

La obtención del clorhidrato en las condiciones expuestas me daba un rendimiento de 45 a 50 gramos por cada operación.

Este clorhidrato se disuelve en agua y en un volumen de varias concentraciones, presentando un aspecto en latido blanco-amarillento. Es sumamente hiposulfídico y en el disolvente por el oxígeno de calcio, no se conserva; en cambio sobre ácido sulfúrico no sufre alteración alguna.

La obtención del sulfuro del diácido di metil hexaamínico, puede dividirse en tres operaciones, siendo la primera el tratamiento de sulfuro de carbono por la dimetilamina en presencia de sosa cáustica:



Las pruebas de laboratorio que hice tomando en cuenta las indicaciones de J. V. Braun, fueron las siguientes:

I.—1.0 gramos de CS<sub>2</sub> disueltos en 30 c.c. de alcohol de 94 grados.

II.—2.05 gramos de clorhidrato de dimetilamina en 30 c.c. de alcohol de 94 grados.

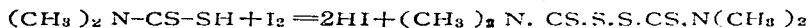
III.—1.0 gramos de sosa en 50 c.c. de alcohol del mismo grado alcohólico usado antes.

Tomé las cantidades anteriores tomando una relación molecular según la reacción anterior.

A una temperatura de 15 grados C. y agitando la solución I, agregué poco a poco y simultáneamente las soluciones II y III. Se forma un precipitado blanco cristalino insoluble en alcohol; filtrado éste se encontró ser NaCl y la cantidad correspondiente a la formada en la reacción tórica y en la relación tomada: 40:59::1:x. x=1.47.

El filtrado lo calenté a B. M., hasta evaporar el sulfuro de carbono en exceso para cerciorarme de que la reacción había sido total. En el líquido de color amarillo-canela no hay ningún precipitado, pero la segunda operación demuestra que la primera se ha llevado a cabo.

La segunda etapa está basada en la siguiente reacción:



Solución alcohólica de yodo 3.02 gr. en 40 c.c. de alcohol tomando como cuantitativa la primera reacción. Al agregarla en caliente, el yodo se fué combinando hasta los 20 c.c. de solución y luego la coloración del líquido indicó que el yodo estaba en exceso. Dejé reposar durante la noche y encontré un precipitado blanco insoluble en alcohol y agua fría. Disuelto en alcohol caliente y cristalizado, dió un punto de fusión de 243.5 grados a la presión de México con lo cual y teniendo en cuenta sus propiedades quedó identificado el disulfuro del diácido dimetil tiocarbámico.

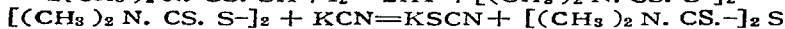
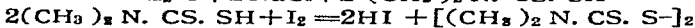
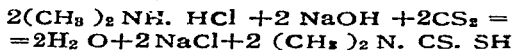
(P. fus. a la presión de 760 m.m.: 246 grados)

Después de filtrar el precipitado y de lavarlo con alcohol diluido para disolver el yodo en exceso y luego con agua fría, lo disolví en 40 c.c. de alcohol de 95 grados y le agregué una solución acuosa de KCN 0.112 gr. en 40 c. c. Tomé esta cantidad porque el rendimiento de disulfuro fué de 0.415 gr. y según la relación:

$$240:65::415:X \quad X=0.112.$$

Sa calienta la mezcla hasta la ebullición y en seguida se deja enfriar con lo que se forma un precipitado cristalino de agujas color amarillo limón. Se filtra se lava con alcohol frío y agua y se seca pesándose después. Rendimiento obtenido: 0.135 gr. El punto de fusión de la substancia habiendo hecho tres determinaciones por el método de capilares fué 104.5 grados C. y con tres más verificadas con producto químicamente puro importado se igualó en los 104.5 grados C. siendo la presión de 584 m.m. a 21 grados C. en Tacuba, y de 584.3 en la estación meteorológica de Tacubaya.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en todo el proceso son:

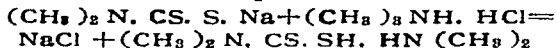


165 gramos de dimetilamina deben dar teóricamente 208 gramos del monosulfuro y 2.05:163:208::2.05:X; X=2.59 gr.

Como el rendimiento obtenido trabajando con esa cantidad fué de 0.135, se deduce desde luego que la operación no está correcta.

En el transcurso de ella hice las siguientes observaciones: 1o.—Mucha evaporación de CS<sub>2</sub>, después más de la mitad del yodo en exceso.

Viendo las ecuaciones químicas que antes he escrito, se advierte desde luego que al ponerse en contacto la sosa con el clorhidrato, se forma el cloruro de sodio, agua y queda la base libre que supongo reacciona con el sulfuro de carbono, dando el ácido dimetil tiocarbámico y una vez formado éste, debe reaccionar con otra molécula de base o sosa, pero en el caso de formar dimetil tiocarbamato de sodio, el ácido clorhídrico del clorhidrato lo descompondrá:



De esto resulta que la cantidad de cloruro de sodio sea la correspondiente a la teórica (puesto que es insoluble en alcohol), pero la amina que reacciona en doble cantidad con una molécula de CS<sub>2</sub>, hace que la reacción no sea total y de ahí el desprendimiento de gran cantidad de CS<sub>2</sub> al evaporar parte de la solución. Por otra parte el yodo -20 c. c. de 40- en exceso, comprueba que la cantidad de dimetil amino-dimetil tiocarbamato formado es como se ve en la ecuación última, de donde resulta que al tratar con el yodo, la cantidad de disulfuro formado sea mucho menor: 0.415 gr.

Admitiendo lo anterior, para cerciorarme de que el error estaba en la primera fase, hice lo siguiente:

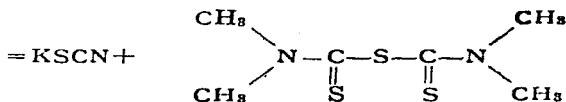
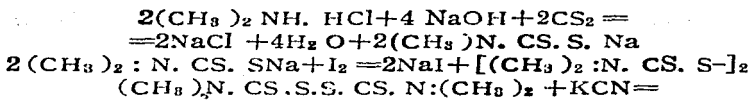
Soluciones I y II iguales a las anteriores y solución III con 2 gr. de sosa en 50 c.c. alcohol.

Separando, lavando con alcohol y secando el precipitado de NaCl, correspondió a la reacción:

$$(\text{CH}_3)_2 \text{NH. HCl} + 2\text{NaOH} + \text{CS}_2 = 2\text{H}_2 \text{O} + \text{NaCl} + \text{Na. S. CS. N} : (\text{CH}_3)_2$$

Oxidando con yodo 3.02 gr. en 110 c. c. de alcohol se precipitó el disulfuro con un rendimiento de 2.15 gr. y con la cantidad correspondiente de KCN obtuvo un rendimiento de 1.322 del monosulfuro o sea 51% de la teoría.

Con estas observaciones, ratifiqué la hipótesis anterior y en vista de ello, puede decirse que las reacciones que realmente se verifican son:



Ya sobre esta base, hice varias operaciones, hasta lograr obtener un rendimiento de 75% del teórico en el disulfuro y de 62% de monosulfuro con relación a dicho producto, siendo por ello de 52% relacionándolo a la dimetil-amina.

Pensé en introducir una nueva modalidad en el procedimiento teniendo en cuenta que la sosa y la amina son solubles en agua, para lo cual hice pruebas preliminares con pequeñas cantidades de sustancia y una vez obtenido el producto cuyo aspecto fisico y punto de fusión eran los mismos que los del producto obtenido usando como disolvente el alcohol hice una prueba en la forma siguiente:

I.—12 gr. de NaOH en 100 c. c. de H<sub>2</sub>O.

II.—12.1 gr. de amina en 100 c.c. de H<sub>2</sub>O.

III.—11.4 gr. de CS<sub>2</sub> en 150 c.c. de alcohol.

IV.—20 gr. de I<sub>2</sub> en 200 c. c. de alcohol.

Agitando y enfriando, (10 grados) se agregan simultáneamente I y II en III. El cloruro de sodio formado no se precipita por ser soluble en el medio acuoso. Se deja reposar unos minutos y luego se agrega IV con lo que en frío, se precipita el disulfuro, el cual lavado y recristalizado en alcohol tiene todos los caracteres de este cuerpo. Rendimiento: 13.215 gr. Teórico: 13 gr. Este producto se trata en alcohol y agua 1:1 por 3.58 gr. de KCN y se obtiene un rendimiento de 3.118 gr. de monosulfuro.

Como en el tercer paso el rendimiento es relativamente bajo, hice pruebas con diferentes cantidades de KCN usando, la cantidad teórica, el doble y el triple. Usando un gramo del disulfuro, se obtuvo un rendimiento de 0.625 gr. para la primera.

id. 0.470 „ para la segunda.

id. 0.416 „ para la tercera.

Todas estas operaciones fueron llevadas a cabo en las mismas condiciones y los datos anteriores son promedio de cinco operaciones.

Habiendo establecido que la condición óptima para la desulfuración era la correspondiente a la teoría por lo que se refiere a la cantidad de KCN, empleada, hice pruebas que llamaré de dilución y que fueron:

1 gramo de disulfuro con la cantidad teórica de KCN:0.250 gr. en los casos:

|       | agua    | alcohol | rendimiento |
|-------|---------|---------|-------------|
| I.—   | 10 c.c. | 30 c.c. | 0.580       |
| II.—  | 30 c.c. | 10 c.c. | 0.910       |
| III.— | 30 c.c. | 30 c.c. | 0.620       |
| IV.—  | 20 c.c. | 40 c.c. | 0.550       |
| V.—   | 40 c.c. | 20 c.c. | 0.890       |

En los casos II y V o sea con menos alcohol que agua, el precipitado es una mezcla de disulfuro, en mayor parte y del monosulfuro, por lo que se deduce que esas condiciones no son favorables. En I y IV el rendimiento es bajo y en III, es decir, la relación 1:1, el rendimiento es aceptable.

Una vez obtenido el producto e identificado como tal, hice pruebas de vulcanización, las que llevé a cabo en la fábrica de productos de hule "Mignon". Los resultados fueron absolutamente satisfactorios, habiendo obtenido productos vulcanizados con las propiedades de tensión y coeficientes de vulcanización que rigen el control de los productos, en 15 minutos a la prensa, con una presión de 35 libras por pulgada cuadrada y en la cámara de vulcanización en la que se emplea una atmósfera de aire a 25 libras de presión y vapor a 35, mezclas vulcanizadas en el tiempo usual de vulcanización, para la carga calculada y que es la siguiente:

|               |            |
|---------------|------------|
| Hule          | 100 partes |
| Azufre        | 3 "        |
| Acelerador    | 0.5 "      |
| Color         | 5 "        |
| Carga         | 150 "      |
| Suavizantes   | 10 "       |
| Antioxidantes | 5 "        |
| Petrolatum    | 10 "       |

La carga está constituida por China-clay y tizar en proporción que no hago constar por ser de la técnica de fabricación industrial y por tanto de carácter privado.

Esta misma mezcla fué sometida al tratamiento empleando en lugar del acelerador orgánico, litargirio y vulcanizó en 200 minutos, lo cual desde el punto de vista de manufactura no es aceptable.

Con objeto de ver la posibilidad de emplear el disulfuro y por lo tanto de acortar el proceso de preparación, se hicieron pruebas análogas con el disulfuro y su comportamiento como material acelerante no deja nada que desear.

Escogí este acelerador porque es muy activo, se emplea mucho en la industria en México y porque pertenece a una serie de compuestos químicos cuyo estudio resulta interesante.

#### IV

### Conveniencia o inconveniencia de su fabricación en el País

Las mezclas y preparaciones orgánicas aún cuando tengan principios minerales, que están destinadas a facilitar la vulcanización del caucho, o sean los aceleradores y cuya importación se comprueba en la Dirección General de Aduanas de la República Mexicana, está puesta de manifiesto en la estadística siguiente:

| Años.             | Cantidad en Krgs. | Valor declarado |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| 1932              | 17,928            | \$ 72,880       |
| 1933              | 40,039            | 127,955         |
| 1934 (hasta mayo) | 30,191            | 89,335          |

El impuesto aduanal es de \$0.04 por kilogramo bruto.

Los datos anteriores indican claramente la conveniencia de la fabricación de aceleradores de la vulcanización ya que actualmente no se lleva a cabo en el país y los consumidores están obligados a comprar productos extranjeros, quedando sometidos a las dificultades que se presentan con las fluctuaciones del cambio monetario.

Debido a que la industria química orgánica no está desarrollada en México, es difícil el establecimiento de esta industria que puede considerarse como subsidiaria de aquella, que es la que debía aprontar las materias primas.

En el caso concreto del acelerador estudiado, el costo de las materias primas para su fabricación es el siguiente:

Preparación de un kilogramo de monosulfuro de tetrametilisotiamuram:

|                    |            |          |
|--------------------|------------|----------|
| dimetilalanilina   | 3.680 kgr. | \$ 80.96 |
| nitrito de sodio   | 2,300      | 1.73     |
| sosa cáustica      | 8.280      | 4.55     |
| ácido clorhídrico  | 6.050      | 3.03     |
| sulfuro de carbono | 1.405      | 1.90     |
| yodo metaloide     | 0.503      | 12.56    |
| cianuro de potasio | 0.446      | 1.40     |



El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

NOTA:—Las cotizaciones que me sirvieron para hacer el cálculo son del mercado de la ciudad de México, por lo que pueden reducirse si se toman valores de importación.

77

El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

NOTA:—Las cotizaciones que me sirvieron para hacer el cálculo son del mercado de la ciudad de México, por lo que pueden reducirse si se toman valores de importación.

El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

El costo de las materias primas para la preparación de un kilogramo de acelerador es de \$106.13 mientras que en el mercado este producto se consigue al precio de \$25.00; por lo tanto la preparación industrial de él es incosteable.

## Bibliografía

**Chemistry of India Rubber.—Carl Otto Weber.**

**The chemistry of the rubber industry.—H. E. Potts.**

**Traité de Chimie Organique.—Traducida de la obra de Richter.**

**Lexikon der kohlenstoff Verbindungen.—Richter.**

**Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.**