

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA "BERZELIUS"  
(INCORPORADA)

---

# SULFONACION Y SULFATACION

---



TESIS PROFESIONAL  
PRESENTADA EN OPCION AL  
TITULO DE  
QUIMICO  
1950  
RAFAEL CHAVEZ HUACUJA  
F. S. C.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

72

# SULFONACION Y SULFATACION

---



RAFAEL CHAVEZ HUACUJA, F. S. C.  
MEXICO

1950

*A MIS PADRES,*

*el*

*Sr. Dr. Rafael Chávez Alva*

*y la*

*Sra. Maria F. Huacuja de Chávez,*

*con todo cariño*

*y profundo agradecimiento.*

**A MIS HERMANOS.**

*Marina, José, Jorge, Antonio y Javier,*

*con todo cariño.*

*Creo, como un deber de justicia, hacer patente mi agradecimiento:*

*Al Sr. Dr. Pierre Lyonnet, F. S. C., quien con su ánimo y sabias orientaciones, sostuvo mi esfuerzo para que pudiera llegar al final de mis aspiraciones.*

*Al Sr. Dr. Luis Vereo, S. J., que con su incondicional ayuda, me hizo factible el haber podido realizar mis deseos,*

*A los Sres. Quim. Téc. Rafael Illasca, Quim. Manuel Madrazo, Ing. Quim. Fernando Urbina, Ing. Quim. Alejandro Purón e Ing. Quim. José Aureoles, que al par de Maestros, se mostraron amigos, y a quienes agradezco sinceramente sus orientaciones para poder realizar este trabajo.*

*En fin a todos aquellos que me dispensaron su amistad, a todos ellos, mi más sincero agradecimiento.*

## CONTENIDO:

CAPITULO I	
Antecedentes Históricos .....	13
CAPITULO II	
Estudio de la Sulfonación .....	17
CAPITULO III	
Sulfatación .....	39
CAPITULO IV	
Teorías Modernas sobre Sulfonación y Sulfata- ción .....	43
CAPITULO V	
Experiencias del Laboratorio .....	51
CAPITULO VI	
Resumen y Conclusiones .....	77

---

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES HISTORICOS

Las operaciones de SULFONACION Y SULFATACION son de las más antiguas que se conocen en la historia de la QUIMICA ORGANICA. Algunos datos cronológicos.

1808

BERZELIUS en su libro, cuya primera edición apareció en este año, "Lehrbuch der Chemie", designaba con el nombre de Química Orgánica al estudio de las sustancias animales y vegetales y Química Inorgánica al que trataba de los compuestos minerales.

Este paso, de gran importancia, despertó el deseo de buscar nuevos productos y métodos para el adelanto de la Industria.

1831

Se registran los primeros trabajos sobre SULFATACION.

FREMY estudió el efecto del ácido sulfúrico concentrado sobre el aceite de oliva, el ácido oléico y el aceite de almendras.

1834

RUNGE fue el primero que obtuvo el aceite de oliva sulfatado. Lo usó como merdente en el estampado de la tela de algodón, siendo así un precursor del actual aceite de Rojo Turco.

1864

SCHUTZENBERGER recomienda el uso del ácido sulfoléico para el estampado con anilina negra (1). Además se extendió su uso para los estampados en color rosa.

La preparación de los compuestos de aceite de ricino empleados en la industria textil, vinieron a dar un nuevo aspecto a este desarrollo.



1877

KOCHLIN empezó a introducir el empleo de esos productos en la industria y por la misma época WURTH logra preparar y usar el ricinoleato de sodio.

STORK obtuvo la sal de amonio de compuesto anterior. La proporción de ácidos sulfúricos en éstos, era de un 55 a 58%.

A partir de esta época se iniciaron los trabajos para la manufactura de los aceites de Rojo Turco, cuya descripción aparece en los reportes de la Comisión Industrial de la Sociedad de Mulhouse y en el "Die Anwendung von Fettstoffen in der Textil Industrie" (2) de Erban que fueron publicados en 1911.

1890

El profesor PROCTER fue el primero en usar el aceite de Rojo Turco en el líquido graso del cuero, introduciendo estos productos en la industria peletera.

1897

COCHENHAUSEN anunció la conversión de los alcoholes cetílico y cerílico en sus ésteres sulfúricos, abriendo así las puertas a la industria de los alcoholes grasos.

1899

TWITCHELL describe importantes descubrimientos sobre la preparación de ácidos sulfónicos aromáticos-alifáticos, dando como ejemplo este compuesto del benceno:  $C_6H_4(SO_3)(C_{18}H_{35}O_2)$ . (5).

1900

STOCKHAUSEN y TRAISSER patentan un procedimiento de sulfonación con el cual se corrige en parte el inconveniente que tiene el aceite de ricino sulfatado, o sea su facilidad para precipitar con las sales de calcio. Sulfataron el ácido ricinoléico, lo neutralizaron con un pequeño exceso de álcali, sometiéndolo después al calor hasta obtener un producto gelatinoso al que llamaron Jabón de Monopol.

1904

HURST en su artículo "Textil Soaps and Oils", menciona la posibilidad de mezclar con aceite de ricino, aunque los productos eran de menor calidad, aceites de algodón, minerales, de maíz, y otras ceras de sulfatarse también.

STOCKHAUSEN hizo un progreso definitivo en la producción de un compuesto soluble que quitaba las manchas de aceite de los textiles (3), añadiendo a este producto una pequeña cantidad de

tetracloruro de carbono. Esto indujo al uso de solventes volátiles, como la nafta, en los que se disuelven los jabones de calcio.

Las investigaciones sobre el aceite de ricino sulfonado se multiplicaron. GRUN y WOLDENBURG estudiaron las reacciones que ocurren cuando el ácido sulfúrico y el ácido clorosulfónico reaccionan con el ácido ricinoléico y el ricinoleato de metilo. (4).

1907

ERBAN y MEBUS (6) estudiaron la sulfatación del aceite de nabo. El producto obtenido variaba desde amarillo hasta café oscuro y daba emulsiones o soluciones de acuerdo con el grado de sulfatación. Desafortunadamente el uso de este producto no tuvo éxito. Esto se debió al color amarillento que comunicaban a los tejidos blanqueados.

PAULMAYER (7) quiso obviar el inconveniente usando aceite de coco, pero sin resultados favorables.

ERBAN y MEBUS se dedicaron a la sulfatación de aceites de pescado, pero dado el olor desagradable de estos productos, pronto limitó el mercado en la industria textil.

1911-1925

Fué un período de poca actividad en este terreno.

LEVINSTEIN abrió un nuevo campo, por el estudio de la sulfonación de aceites de pescado y de linaza, los cuales se pudieron solidificar por una hidrogenación.

1925

Se abrió una nueva era de actividad en la preparación de tipos más estables de compuestos sulfonados, variando los métodos para su obtención según el uso a que se destinaban.

A. VAN DER WERTH y MULLER mencionan como ochocientos patentes referentes a la sulfonación o sulfatación de aceites y ácidos grasos, compuestos de hidrocarburos aromáticos aceites minerales y sus derivados, en su libro "Neuere Sulfonierungsverfahren zur Herstellung von Dispergier-Netz-und Waschmitteln".

Los productos de los ácidos naftalen-sulfónicos por ejemplo, son mucho más estables en presencia de las sales de calcio y poseen además las propiedades de los jabones verdaderos.

1933

SCHESTAKOFF estudió los ácidos sulfónicos del petróleo. Estos ácidos se forman durante la refinación del mismo. Son solubles en agua y muy estables en presencia de ácidos minerales, y aunque

se han usado durante mucho tiempo como aceites solubles, hace muy poco que se conoce su composición. (9, 10).

Los alcoholes sulfatados también han venido aumentando en su importancia, por su uso como agentes emulsificadores. Los principales entre éstos, son los que se derivan de los alcoholes láurico, esteárico y cetílico, que se sulfatan en presencia de diluyentes, catalizadores o agentes deshidratantes. Estos dan soluciones neutras, resistentes a las aguas duras.

Conforme el tiempo ha pasado numerosos descubrimientos se han hecho y han venido a aumentar la importancia de los compuestos sulfonados, así como su manufactura, de una manera particular, en la preparación de detergentes sintéticos y como colorantes en la industria textil.

A pesar de ser conocidos estos compuestos desde hace mucho tiempo, sólo hace unos cuantos años que han tomado una importancia industrial.

En los capítulos siguientes me propongo exponer sucintamente algunos de los más recientes adelantos, así como establecer una diferencia entre sulfonación y sulfatación, según la acción del ácido sulfúrico en cierto tipo de compuestos.

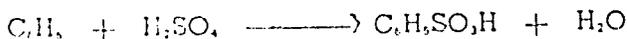
Este breve trabajo, se orienta pues, en hacer un estudio comparativo de ambos procesos dando una ampliación al mecanismo de ambas reacciones.

## CAPITULO II

### SULFONACION

Considerada en una forma estricta, SULFONACION es la transformación de compuestos orgánicos en **ácidos sulfónicos**.

En una forma sencilla se puede decir que esto se lleva a cabo por la acción del ácido sulfúrico sobre el compuesto en cuestión. La reacción equimolecular da como resultado el ácido sulfónico y una molécula de agua. Como ejemplo:



No todos los compuestos orgánicos presentan la misma facilidad para reaccionar, por eso a continuación voy a presentar un breve estudio sobre algunos de los casos tanto en los compuestos de cadena abierta como de cadena cerrada.

#### COMPUESTOS ALIFATICOS Y ALICICLICOS.

En estas dos series de compuestos la sulfonación se puede efectuar en forma muy variable.

De una manera general se puede decir que en los compuestos alifáticos y alicíclicos **no se puede efectuar una sulfonación directa**.

Los hidrocarburos parafínicos pueden sulfonarse solamente bajo una reacción vigorosa, que trae como consecuencia la formación del producto sulfonado y además productos de oxidación. Estos últimos, verdaderas impurezas para productos industriales, han hecho que los métodos de sulfonación directa en los que se usan compuestos que tienen trióxido de azufre, tengan una aplicación muy limitada salvo el caso de la preparación de los productos sulfonados derivados del petróleo como son los llamados "mahogany" y los ácidos sulfónicos verdes.



electuar la sulfonación de los ácidos grasos saturados y de alto peso molecular, así como de las cetonas dialquílicas, (17).

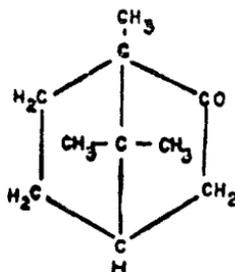
c.—**El ácido motano trisulfónico.**—Este compuesto es de mencionarse entre los alquílicos sulfonados, pues es de mucha importancia, gracias a sus tres grupos sulfónicos insertados en un mismo átomo de carbono, que le comunican algunas propiedades muy apreciadas.

Es un catalizador muy bueno en la esterificación del acetileno con ácidos carboxílicos. Esta facilidad para catalizar se le aprovecha en muchas síntesis.

Se puede obtener, sulfonando el ácido acético. Para esto se emplea oleum al 65%. Se vierte el ácido acético sobre el oleum en una proporción de 4 a 7 veces el peso de éste. La temperatura de régimen varía entre 65° y 100° C. (18).

Como ejemplo de sulfonación de los alicíclicos, describiré la sulfonación del alcanfor, que es uno de los mejores estudiados.

1.—**Sulfonación del Alcanfor.**—En primer lugar el alcanfor es una cetona cíclica terpeníca, cuya constitución fue establecida con mucha dificultad gracias a los trabajos de Wallach, Haller, Bredt, Bouveault y Elac, Thorpe, etc. Su síntesis total es debida a Komppa. La fórmula actualmente adoptada fué propuesta por Bredt y es:



El alcanfor se extrae del *Laurus camphora*, y es de hacer notar que los árboles mientras más viejos más contienen. Generalmente se utilizan aquellos que tienen un mínimo de 100 años. (19).

Este cuerpo ha sido objeto de numerosas investigaciones y ha entrado en el campo de los posibles sulfonados.

Desde 1898 Reychler emprendió la sulfonación del alcanfor, empleando oleum. Así le uré obtener el ácido alcanfor-Omega-sulfónico. (20)

Perfeccionando este mismo método Poggi y Polverini llegaron a obtener 66.25% de rendimiento en un término de 104 días, usando alcanfor natural y 57.60% en 35 días con alcanfor sintético. (21).

Más tarde el mismo Porai y Pasquarelli encontraron que el clorosulfonato de metilo era un agente sulfonante de mejor calidad en la sulfonación del alcanfor, llegando a obtener el 50.4% del rendimiento teórico del sulfonato de sodio- $\beta$ -alcanfor. (22)

Por su parte Guha y Bhattacharyya encontraron que el Alpha-bromo alcanfor se sulfonaba más rápidamente y con un método más económico usando ácido clorosulfónico obteniendo un rendimiento muy bueno del sulfonato de  $\alpha$ -Alpha-bromo- $\beta$ -alcanfor. (23).

## SULFONACION INDIRECTA.

### 1.—Sulfocloración.

Este otro método, estudiado recientemente para la sulfonación de los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, se basa en el uso del cloruro de sulfurilo y del dióxido de azufre y cloro. Ha facilitado la producción de humectantes.

Se puede decir que el resultado es una mezcla de isómeros sulfonados como son: cloruros de monosulfonil alquilo, cloruros de monosulfonil cloroalquilo, polisulfocloruros de alquilo y cloruros de polisulfonil cloroalquilo, juntos con cloruros de alquilo y policloruros de alquilo. (24).

Sin embargo en condiciones controladas con cuidado, se pueden obtener cloruros de monosulfonil alquilo en proporción considerable.

El catalizador más efectivo ha sido la luz Ultravioleta que actúa en unión con una base orgánica y de un solvente apropiado.

$\alpha$ .—Sulfocloración de hidrocarburos alifáticos.—Detrick y Hamilton (25) hicieron estudios muy amplios, llegando a la conclusión de que la reacción podía efectuarse en presencia de hierro y de un compuesto orgánico del ácido fosfórico o algún ácido del fósforo. Basta una proporción que puede variar entre 0.1 y 1.0% para que la reacción se lleve a cabo.

El proceso se puede convertir en continuo si se usa dióxido de azufre, como solvente. (26).

Asinger (27) hizo este mismo estudio y encontró que interrumpiendo la reacción cuando llegaba al 50% de su rendimiento, se obtenía en una proporción elevada el monosustituido. Por hidrólisis separó el aceite empleado que no había reaccionado.

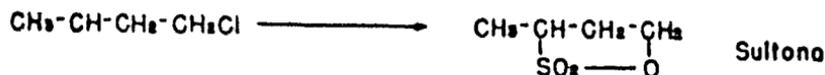
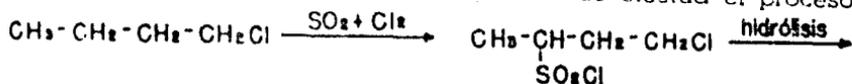
Esta sulfonación la hizo Asinger sobre hidrocarburos alifáticos con 8 o más átomos de carbono en su molécula.

El compuesto sulfonado resultante tiene propiedades humectantes superiores a las de muchos otros compuestos.

b.—**Sulfocloración de las 1-monocloroparafinas.**—Cuando los hidrocarburos 1-cloroparafínicos, de cadenas cortas son tratados por dióxido de azufre y cloro, dan origen en una serie de procesos a unos compuestos llamados sulfonas.

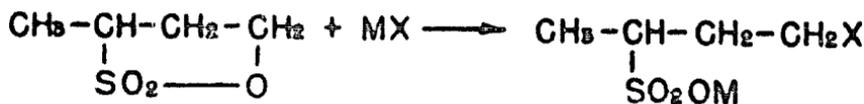
Helberg (29) trabajando con el 1-clorobutano, obtuvo un rendimiento de un 60% de sulfona.

Las siguientes reacciones indican cómo se efectúa el proceso:



Conviene hacer notar la influencia del Cl- en el hidrocarburo. Éste orienta al radical clorosulfonil entrante hacia el carbono secundario o terciario más alejado de dicho átomo de cloro.

La constitución de estas sulfonas las hace capaces de aceptar adiciones, dando en esta forma derivados-Omega-sustituídos de sulfonatos de alquilo, como se ve en la siguiente reacción.



En esta reacción generalizada MX pueden ser compuestos como los siguientes: KI, KCN, KSCN, etc.

Como se ve es un método muy apropiado para la obtención de compuestos sulfonados cuando se trata de hidrocarburos de poco número de átomos de carbono. De allí la importancia de este estudio.

c.—**Sulfocloración de alcoholes.**—La sulfonación de los alcoholes alifáticos ha quedado resuelta con este método de sulfoclorinación.

Los alcoholes con seis o más átomos de carbono, al ser tratados con dióxido de azufre y cloro reaccionan dando verdaderos sulfonatos.

La dificultad se presentaba, porque estos alcoholes al ser tratados con agentes sulfonantes enérgicos en vez de dar compuestos sulfónicos daban simplemente sulfatos. (30).

d.—**Sulfocloración de ácidos carboxílicos.**—Los ácidos carboxílicos alifáticos también se pueden sulfonar. Estos deben tener seis o más átomos de carbono en su molécula. Kharasch (31) al tratar estos ácidos con cloruro de sulfurilo y manteniendo la reacción en condiciones anhidras obtuvo anhídridos de ácidos Beta-sulfocarboxílicos.

Si no se mantienen esas condiciones anhidras entonces se obtiene el ácido correspondiente hasta un 77% si la cantidad de agua presente se reduce al mínimo.

**Acción de los rayos actínicos en la sulfocloración.**—La sulfocloración fué estudiada primeramente por Reed, dado que éste método lleva su nombre, pero no llevó a resultados tan prácticos como estudios posteriores han hecho sinnúmero de autores.

Ross (32) ha hecho trabajos muy importantes en la catálisis de la sulfocloración. Llegó a la conclusión que para la formación de cloruros alifáticos de sulfonilo era necesaria dos elementos para obtener los máximos rendimientos. La iluminación actínica y un catalizador inorgánico.

En el siguiente cuadro se encuentran los resultados obtenidos por este investigador y que ratifican lo asentado.

### SULFONACION DE LOS HIDROCARBUROS DEL "GAS OIL" POR EL CLORURO DE SULFURILO, Y LA INFLUENCIA DE LA CATALISIS

(40° a 60° C.)

Agente activante. (catalizador)	Iluminación.	Rendimiento en la Sulfonación %.
Ninguno	No se usó	Nulo
Ninguno	250-watts (lamp. de Hg.)	
Cloro	No se usó	Nulo
Cloro	40-watts (lamp. de W)	33
Cloro	250-watts (lamp. de Hg)	64
Dióxido de Azufre	250-watts (lamp. de Hg)	41
Monóxido de Carbono	250-watts (lamp. de Hg)	42
Azufre (0.1%)	250-watts (lamp. de Hg)	25
Cloruro de Tionilo	250-watts (lamp. de Hg)	65

Con los resultados anteriores se puede ver la importancia de elegir un catalizador adecuado, pues de eso depende el obtener los mejores rendimientos. No es de menospreciar igualmente el que se tenga en cuenta la influencia de la luz.

e.—**Sulfocloración de olefinas.**—Nuevos trabajos realizados por Ross (3) sobre olefinas de cadena lineal y con un contenido de 12 a 24 átomos de carbono en la molécula, vinieron a confirmar el método de Reed.

La cetona, por ejemplo, la trató con el cloruro de sulfurilo, obtuvo un sulfonado que resultó ser un magnífico detergente y que daba espuma abundante. El rendimiento que obtuvo llega a un 90%.

## 2.—Sulfonación por sustitución o por adición.

Los agentes más usados en este método son generalmente sulfites y bisulfites alcalinos, o aún el ácido sulfuroso. A veces se usan mezclas de ambos.

a.—**Sulfonación de hidrocarburos halogenados.**—(Reacción de Strecker).—La manera de proceder es calentar el derivado halogenado, que debe de estar disuelto en un solvente polar, con una sal del ácido sulfuroso a la presión atmosférica, hasta que la reacción sea completa.

Por este medio se obtienen una gran variedad de derivados alifáticos sulfonados, con propiedades detergentes, humectantes, y emulsificantes muy apreciadas. (34).

Leuler y Neuvel (41) prepararon sulfonato de sodio iodometano, tratando el yodometano con sulfito de sodio en solución acuosa.

La reacción siguiente la obtuvieron después de graficar una serie de experimentos, obteniendo una gráfica de la concentración de la sal en contra del tiempo de la reacción. Así obtuvieron la reacción siguiente:



b.—**Formación de ácidos sulfónicos con compuestos no halogenados.** Los sulfuros de alquilo reaccionan con bisulfitos alcalinos dando mercaptansulfonatos (35). Es un medio práctico de obtener compuestos sulfónicos, pues se ha logrado hasta un 65% en el rendimiento.

Mellwain (36) trabajó sobre  $\alpha$ -aldehidos, los cuales reaccionan con soluciones acuosas de sulfites alcalinos, en presencia de hidróxido de amonio o de sulfito de amonio para dar ácidos Alpha-aminosulfónicos.

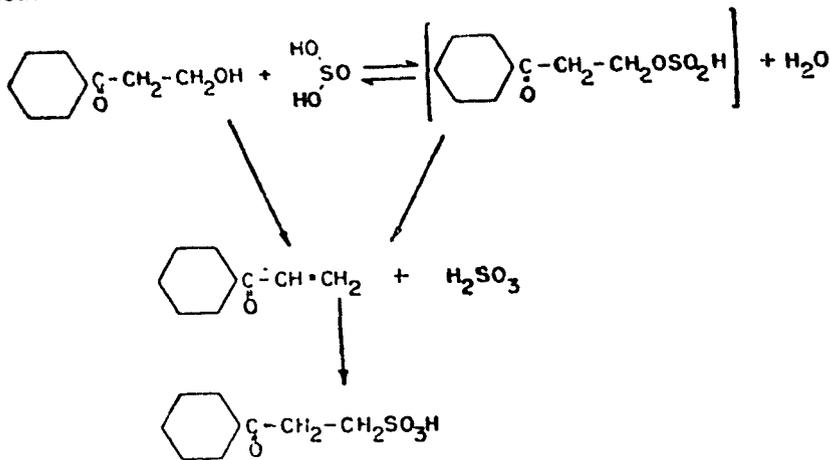
c.—**Sulfonación de productos de degradación de la celulosa y de las hemicelulosas.**—Estos productos según se sabe son azúcares tales como la lactosa, galactosa, fructosa, celobiosa...

El procedimiento consiste en tratar la holocelulosa o los azúcares, como la glucosa, galactosa, y fructosa, con un sulfito ácido alcalino y calentando bajo presión. En esta forma se obtienen los ácidos sulfónicos derivados de estos compuestos. (37, 38, 39, 40).

Estos ácidos sulfónicos no se han podido obtener con la lactosa y con la celobiosa, (40).

d.—**Sulfonatos de los derivados del fenil-propano.**—Los derivados del fenilpropano son un conjunto de hidrocarburos con los cuales realizaron una serie de trabajos Kratzl, Däubner y Siehens (42), llegando a interesantes conclusiones con respecto a los diferentes radicales y la influencia de los mismos en la sulfonación.

En los hidrocarburos como los que se ven en el ejemplo, la reacción se efectúa con el oxhidrilo alcohólico. El ácido sulfuroso deshidrata formando una doble ligadura y a continuación otra molécula la rompe dando un compuesto de adición:

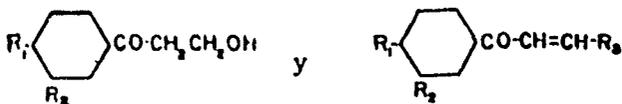


Como se puede observar la primera reacción es una verdadera esterificación. Pero el éster al reaccionar con otra molécula de alcohol primario, regenera el ácido sulfuroso y se forma la doble ligadura, en donde por ruptura de la misma se adiciona el ácido sulfuroso originando el ácido sulfónico correspondiente. Pero como se está usando bisulfito sódico, en realidad el que se adiciona es el mismo bisulfito dando por lo tanto la sal sódica del ácido sulfónico.

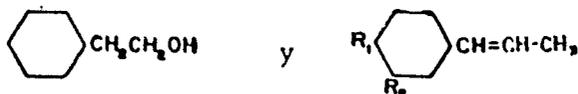
Estos autores asientan, según lo visto antes, que para compuestos que tienen, como el ejemplo, el grupo oxhidrilo unido al átomo de carbono alfa, o también en el caso de que sea el radical fenilo que esté presente en dicho carbono, la sulfonación supone la formación de un sistema conjugado de dobles ligaduras  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ , que si no está presente, entonces el primer paso es la formación del mismo, y después procede la sulfonación.

Y concluyen que:

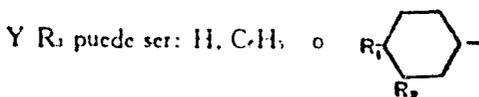
La sulfonación se puede efectuar en hidrocarburos que responden a estas fórmulas:



Pero no se puede efectuar en compuestos que se parezcan a estos:



en los cuales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> puede ser cualquiera de los radicales siguientes: H, OH, OCH<sub>3</sub>.



Hay que decir que en algunos casos se pudieron sulfonar compuestos como el benzohidrol y el feniletilcarbinol, pero no se pudo lograr sulfonar el metanol, el alcohol benílico, el trifenilcarbinol, ni compuestos que tenían el carbonilo unido a un átomo de carbono Y R<sub>3</sub> puede ser:

un alfa con oxhidrilo, ni tampoco aquellos que no tenían dicho oxhidrilo en alfa o desprovistos de un sistema conjugado

### 3.—Sulfonación, oxidando los compuestos sulfurados.

Este método indirecto ha venido a solucionar la obtención de compuestos sulfonados, ya que los mercaptanos se obtienen con relativa facilidad o son productos secundarios de algunas reacciones siendo entonces aprovechables.

Para oxidar se emplea el aire usando algunos catalizadores, o si no agentes oxidantes más o menos enérgicos.

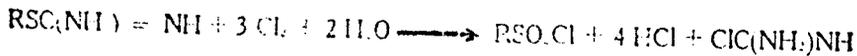
Los compuestos más usados en la oxidación son: el ácido nítrico, el permanganato de potasio, el agua oxigenada, etc.

Se parte de hidrocarburos que contengan azufre con su menor valencia o sea que respondan a la fórmula general: C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>nS, y sobre todo a esta C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>nS<sub>2</sub>, con cuatro o más átomos de carbono. Se tratan con ácido nítrico 70% y a una temperatura entre 60 y 80° C. El resultado es la obtención de ácidos sulfónicos con un magnífico rendimiento. (43).

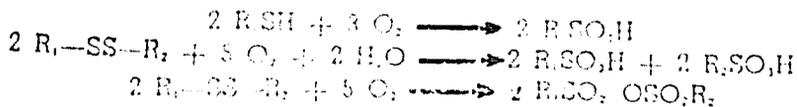
Johnson y Sprague (44) llegaron a encontrar, un método que pronto se difundió, con el que obtuvieron haluros sulfónicos alifáticos.

Partieron de las S-alquil-tioureas, las cuales son fáciles de obtener haciendo reaccionar un compuesto halogenado con la tiourea, o si no también con alcoholes y sales al reaccionar con la tiourea en solución acuosa. Estos compuestos oxidados catalíticamente dan ácidos sulfónicos o sulfonatos.

Suter (45), por su parte refiriéndose a este método lo aclaró diciendo que no era general. Que si se parte de las alquil isotioureas primarias daba buen resultado, pero si se partía de las secundarias el rendimiento bajaba considerablemente, siendo casi nulo con las terciarias.



Probst (46, 47) oxidando en una forma catalítica los mercaptanos logró obtener, si había agua presente, los ácidos sulfónicos, y en forma anhidra obtuvo anhídridos como producto de oxidación de los disulfuros:

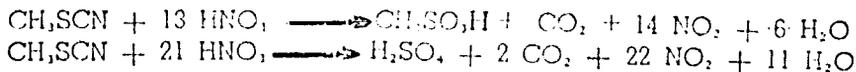


En estas reacciones  $R_1$  y  $R_2$  representan radicales que tienen de 1 a 5 átomos de carbono.

De los destilados de petróleo a veces se obtienen mezclas de mercaptanos: disulfuro de metilo, disulfuro de butilo, etc. Estos son aprovechables oxidándolos con aire pero usando algún óxido de nitrógeno como catalizador.

A partir de los tiocianatos hay ciertos métodos, a los cuales no se ha dado la debida importancia y son fácilmente industrializables dado que la materia prima de donde se parte, como son los tiocianatos, son fáciles de obtener.

Oxidando los tiocianatos (48) con ácido nítrico. Si el nítrico no está muy concentrado, la reacción se produce dando buenos rendimientos. Pero si es muy concentrado entonces hay producción de ácido sulfúrico, de ahí que hay que controlar la concentración del nítrico y ver cuál es la más conveniente.



Como se puede observar la mayoría de los productos son gaseosos, lo cual facilita el desplazamiento del equilibrio.

La oxidación se puede efectuar con cloro, usando un solvente apropiado. Se hace una suspensión del tiocimato de alquilo (49, 50) o de otros compuestos que tengan el grupo S-alquilo (51, 52) y se pasa una corriente de cloro. Se obtienen haluros sulfónicos. Si estos se tratan con una solución de sulfito alcalino, se forman los ácidos sulfónicos correspondientes.



Como se ha podido observar, los métodos de oxidación, entre los métodos indirectos de sulfonación, se les debería dar mayor atención, pues son deseables para llevarlos al campo industrial, tanto por la facilidad de obtener la materia prima, como porque el método no ofrece muchas dificultades.

## COMPUESTOS ALIFÁTICOS NO SATURADOS.

Hasta ahora se había tratado de los compuestos alifáticos saturados, de una manera general. Conviene dar algunos métodos cuando se trata de olefinas o de compuestos acetilénicos, para sulfonarlos.

La sulfonación de las olefinas se puede lograr por dos medios:

- 1.—Rompiendo la doble ligadura para dar un hidrocarburo saturado por la adición del agente sulfonante.
- 2.—Baqueando la doble ligadura, o provocar su formación posterior, efectuando la sulfonación en otra parte de la molécula y conservando su carácter de no saturado.

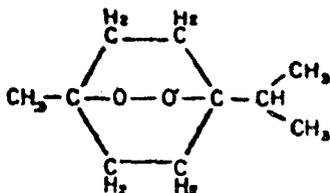
Brevemente voy a exponer unos cuantos métodos para cada uno de los dos anteriores, según las investigaciones más recientes que se han hecho sobre la sulfonación de olefinas.

a.—**Por adición para dar hidrocarburos saturados.**—Los agentes sulfonantes más usados en este caso son las sales del ácido sulfuroso, sulfitos o bisulfitos alcalinos.

Calentando un compuesto que tenga dobles ligaduras que no sean de la forma benzénica, con un sulfito o bisulfito y usando como solvente, un solvente polar, a la presión atmosférica o mayor, se obtienen ácidos sulfónicos derivados de ácidos carboxílicos complejos, ésteres, éteres, cetonas, aminas, etc., los cuales dan productos apreciados en el comercio por sus propiedades emulsificantes, humectantes, detergentes, dispersantes, etc.

Para la sulfonación de las aminas secundarias N-alílicas (53), así como de hidrocarburos alifáticos y acíclicos que tengan por lo menos 6 átomos de carbono y una doble ligadura se requiere el uso de

catalizadores. En este caso se usan con frecuencia compuestos como el peróxido de hidrógeno y el "ascaridole":



El ascaridole, siendo el peróxido de p-menteno, es muy activo, por eso se va extendiendo su uso. Se extrae generalmente del aceite de quenopodio. (54).

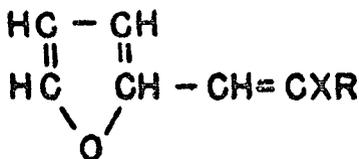
Hay compuestos que para sulfonarse, además del oxidante necesitan el uso de un "buffer", como el bórax, para que la reacción llegue al término. Tal sucede con el polifluoretileno, para dar el sulfonato de polifluoretileno. (55).

A veces en la sulfonación de olefinas, sobre todo cuando se emplean presiones altas, como en ocasiones se necesita, por ej. 400 atmósferas, se presenta el fenómeno de la polimerización. Deben tomarse las precauciones necesarias si se quiere evitar esto.

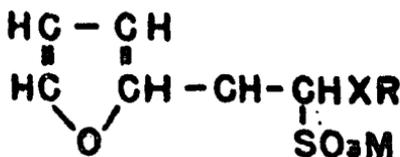
Según se dijo anteriormente, para efectuar la reacción de adición del sulfito o del bisulfito, se emplean oxidantes o hidrocarburos polihalogenados. Las moléculas con estos estimulantes quedan activadas y además de la sulfonación, con frecuencia se presenta la polimerización, dando cadenas sulfonadas más o menos largas. A veces es benéfico, pero otras veces el producto se inutiliza. Esto supone el control de la reacción.

Suter (57, 58, 59, 60) estudió las olefinas. Para sulfonarlas usó sulfotrióxido de oxano y sulfonato de dioxano clorado. Según las conclusiones que sacó, las cadenas lineales de las alfa-olefinas reaccionan con dos moléculas de trióxido de azufre, adicionándose y dando anhídridos alquiliónicos.

Los derivados sulfonados del furano fueron estudiados por Thurston (61). Para esto tomó una serie de alfa-sustituídos:



La sulfonación la efectuó con dióxido de azufre o con ácido sulfuroso. Obtuvo toda una serie de sulfenatos de alfa-furilos:



Los radicales señalados por X y por R pueden ser cualquiera de los siguientes:

X = CHO, COOR, CONRR, CN y NO<sub>2</sub>

M = metal, H o NHR' R'' R'''

R, R', R'', R''' = H o un radical orgánico.

Entre los métodos más recientes y del tipo general para la obtención de compuestos sulfónicos, está el descubierto por Heath y Piggott. Partió de la olefina alfa-nitrada, tratándola con un sulfito alcalino obtuvo la formación de compuestos 2-nitroalcansulfonatos alcalinos. Por ej.:

Nitroetileno con bisulfito sódico dio el 2-nitroetanosulfonato de sodio.

Con el 1-nitropropeno-1 con la misma sal obtuvo el 2-sulfonato-1-nitropropano de sodio. (52, 63).

Doering y Weil (64) lograron interesantes trabajos en la sulfonación de las 2 y 4 vinilpiridinas, tratándolas con solución concentrada de bisulfito sódico, obteniendo los ácidos beta-(2-piridil) y beta-(4-piridil)-etansulfónicos.

Pero lo de mayor interés es que si se usa sulfito en vez de bisulfito, la reacción no se efectúa.

Otra particularidad, si en vez de usar los isómeros 2 y 4 vinilpiridina se usa el 3-vinilpiridina, éste no reacciona con el bisulfito.

b.—**Adición o sustitución para dar compuestos no halogenados.**

—En ocasiones se necesitan obtener compuestos sulfonados pero que guarden las propiedades de la doble ligadura. El problema consistirá en bloquearla o si no, el provocar su formación posteriormente.

Ambos procedimientos se usan. En el primer caso se han venido usando con éxito una serie de compuestos orgánicos o inorgánicos que tengan uno o más átomos en los que haya un par de electrones sin participar. De esta manera se ha podido emplear el trióxido de azufre como agente sulfonante.

Hay casos en que la presencia de otros radicales en la cadena, facilitan la sulfonación preservando la doble ligadura. Por ejemplo cuando se presentan cadenas dependientes del segundo átomo de carbono, entonces se obtienen compuestos sulfonados no saturados. (57).

Según Wolter (65, 66) los alcoholes no saturados pueden sulfonarse con el  $\text{SO}_3$  y nitrato de sodio sin afectar las dobles ligaduras, dando sulfonatos de alcohol. Las condiciones para que se formen sulfonatos en vez de sulfatos, como es lo que sucede habitualmente, todavía están muy discutidas.

Otra manera puede ser, por la adición del clorosulfonato de sodio a la olefina, dando sulfonatos cloroalquílicos, que por deshidrohalogenación forman sulfonatos de hidrocarburos no saturados. (67).

## COMPUESTOS AROMATICOS.

La sulfonación, tratándose de los compuestos alifáticos, ha presentado siempre una serie de dificultades, debido al diferente modo de actuar del ácido sulfúrico y a la mayor o menor facilidad de sustitución de los hidrógenos en hidrocarburo correspondiente.

En los hidrocarburos aromáticos, los hidrógenos en muchos casos son más lábiles, ya que se hayan vecinos a dobles ligaduras que les comunican cierta actividad, según la regla estudiada por Vorkinder. Esto ha hecho que los hidrocarburos aromáticos den origen a compuestos sulfónicos, ya que tratándose de los alifáticos los compuestos que resultan están sulfatados, a menos que se usen métodos indirectos.

### Casos de sulfonación del benceno o sus derivados.

Los derivados sulfónicos del benceno han sido muy estudiados, habiendo una amplísima bibliografía sobre la sulfonación del mismo. Solamente me limitaré a exponer algunos de los métodos más salientes.

En la sulfonación, al efectuarse la reacción se forma agua. Esta agua diluye al ácido, restándole fuerza, así se obtenía siempre una sulfonación incompleta. Se solucionó esto, usando deshidratantes o simplemente usando ácido sulfúrico en exceso.

Othmer y Leyes encontraron que se puede obtener el mismo efecto usando cantidades estequiométricas de benceno y de ácido sulfúrico, efectuando la sulfonación en el seno de un solvente inerte de alto punto de ebullición (68). El agua que se va formando se elimina por una destilación azeotrópica.

Entre los métodos ordinarios con buenos resultados encontramos al de Mequire y Gould (69): se hacen pasar los vapores de benceno por ácido sulfúrico, ligeramente en exceso con el fin de eliminar el agua formada. Así solamente queda un 10% de ácido sin reaccionar y un poco menos del 2% de difenilsulfona.

Los catalizadores y los solventes apropiados para esta clase de reacciones tienen mucha importancia. El trifluoruro de boro se ha encontrado ser buen catalizador en la sulfonación del benceno, dando rendimientos que se pueden considerar como cuantitativos. (70).

El uso del dióxido de azufre como solvente ha facilitado mucho la sulfonación de los compuestos aromáticos. Loieson, Bost y Le Baron (73) han hecho interesantes estudios comparativos, usándolo juntamente con otros solventes.

Entre los resultados obtenidos en la preparación del ácido benzensulfónico, cuando se usó el dióxido de azufre como solvente se tuvo un rendimiento del 95% y el producto, con un punto de fusión de 60°C; mientras que cuando se usó cloroformo apenas si llegó a 91% y con un punto de fusión entre 53 y 58°C. Con el ácido cloro-sulfónico sólo se obtuvo un 88%.

### Sulfonación de las aminas aromáticas.

Como una ilustración de los derivados del benceno se hará un estudio sobre la anilina y sus derivados.

La sulfonación de la anilina se lleva a cabo en el seno de un solvente de alto punto de ebullición con las cantidades estequiométricas del ácido usado y de la anilina. El agua formada se elimina por destilación, efectuando ésta solamente al volumen calculado como teórico.

Los estudios de Alexander han dado luz en la sulfonación de las aminas aromáticas (72):

Encontró que la anilina con oleum se sulfonaba entre 10 y 95°C y la relación entre los compuestos meta, orto y para del ácido sulfónico eran siempre menor que la unidad.

Sacó las conclusiones siguientes:

Si la temperatura se conserva entre 55 y 60°C, al ser tratada la dimetil-anilina con oleum, el compuesto obtenido, era en meta exclusivamente.

Para obtener el derivado en para, era necesario subir la temperatura hasta 180°C. La explicación que dió para este fenómeno, fue que la fijación del grupo sulfónico en para se debía a una previa formación de un complejo molecular de adición entre la base y el  $SO_3$ .

El sulfo-trióxido de dioxano se ha empleado con éxito para sulfonar la anilina dando fenil sulfamato de dietilamonio y una pequeña cantidad de ácido sulfanílico.

Estos trabajos realizados por Hurd y Karash (75) hicieron pensar que la formación del ácido sulfámico es transitorio y únicamente se forma en condiciones especiales para la reacción.

Además se pensó que el supuesto aislamiento de los ácidos fenil-, p-tolil-, l-naftil sulfámicos y otros que se han pretendido aislar en algunos trabajos es poco probable.

Estos investigadores basándose en lo dicho sugieren una clasificación para los ácidos sulfámicos, según las diferencias observadas en lo referente a su estabilidad.

Establecieron los siguientes grupos:

I.—Los relativamente estables: ácido sulfámico y sus N-alquil derivados.

II.—Los inestables, sólo conocidos en forma de sales: ácidos fenil-sulfámicos y otros aril y acilsulfámicos.

III.—Estables debido a la formación de un dipolo: ciertos ácidos heterocíclicos y aninocarilsulfámicos.

Lantz (76, 77) logró preparar los ácidos arildisulfámicos por la acción de la piridina y trióxido de azufre sobre las aminas aromáticas secundarias, como la p-metil-aminoanilina.

Descubrió que los colorantes solubles en agua y obtenidos por copulación, tales como los ácidos arildisulfámicos con naftoles, son susceptibles de efectuar dicha reacción en la misma fibra, lográndose un efecto más rápido y por tanto mayor eficiencia. Las fibras pueden ser: algodón, lana, seda, etc.

Hay que tomar la precaución de que una vez el material teñido, hay que sumergirlo en una solución de ácido mineral a 50-100°C durante algunos segundos para hidrolizar los grupos sulfónicos. J

## POLICICLICOS.

El estudio de estos compuestos ha sido siempre fuente de atracción, pudiéndose señalar un gran número de trabajos sobre estos sujetos. (78, 79, 80, 81, 82).

La sulfonación del naftaleno, en primer término, se puede señalar como un caso típico sobre este grupo.

Lantz (76, 77, 79) encontró que la velocidad de introducción o de eliminación de un radical sulfónico en este compuesto, es mayor en las posiciones alfa y beta. Además la presencia de un radical sulfónico en el otro anillo tiene un efecto notable en la disminución de la velocidad.

Fierz-David y Richter (78) llegaron a la conclusión que la introducción de uno o dos radicales sulfónicos en el naftaleno son reacciones exotérmicas rápidas, mientras que la tri y tetra sulfonación son procesos del tipo endotérmico. Por otra parte la facilidad de introducción de estos grupos disminuye en la proporción del grado de sulfonación. Datos de mucho interés para investigaciones posteriores.

Armstrong y Wynne (63) después de una serie de trabajos muy interesantes llegaron a las conclusiones siguientes:

En la sulfonación del naftaleno el segundo grupo sulfónico nunca entra en posición orto, para o peri inmediatamente, sino que esto viene posteriormente por rearrreglos moleculares.

Establecieron que cuando dos grupos sulfónicos entran en la molécula cada uno de ellos va a anillo diferente. A baja temperatura el segundo grupo sulfónico entra en el carbón alla más lejano y en el beta más apartado cuando las temperaturas son elevadas.

Como confirmación de las conclusiones anteriores, Fierz, David y Richter (78) lograron identificar seis de estos ácidos sulfónicos. La sulfonación la llevaron a cabo usando ácido sulfúrico al 100% y a la temperatura de 130° C.

La sulfonación del naftaleno se puede efectuar con ventaja usando el sulfotrióxido de tioxano, ya que este agente sulfonante no reacciona con el benceno en las mismas condiciones y da el ácido 1-naftalensulfónico (80, 84).

Entre los estudios hechos sobre el naftaleno han destacado los trabajos de Spryskov (85, 86). Se pueden resumir en el siguiente cuadro:

### REACCIONES HECHAS CON NAFTALENO Y ACIDO SULFURICO EN TUBO CERRADO A TEMPERATURA CONSTANTE

Relación Naft-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Molar	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Tiempo Hs. de Calent.	Temp. ° C.	% total de Ac. Monosulf.		Ac. disulf. % on mol.	Ac. sulfur. residual
				Isom. 2.	Isom. 1.		
1.0	100	100	122	92.4	7.6	2.9	8.94
1.0	100	270	122	94.7	5.3	3.8	7.95
0.8	92	62.5	140	80.8	19.2	6.4	22.4
1.16	100	87	140	93.5	6.5	2.6	7.4
1.33	100	165	140	94.3	5.7	3.5	5.6
1.51	100	50	140	93.9	6.1	1.5	6.0
0.71	89.24	4	163	81.6	18.4	4.6	32.4
1.08	100	4	163	93.1	6.9	2.1	11.3
1.497	100	11	163	93.2	6.8	2.0	7.0

En esta tabla únicamente se resumen algunos de los experimentos, pues llegó a registrar entre 350 y 400.

Entre las conclusiones se pueden señalar:

a.—El isómero en 1 es inestable arriba de 70° C.

b.—El isómero en 2 es inestable arriba de 113° C.

c.—Calentando paulatinamente el isómero en 1 monohidrato C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, a 100° C. se transforma poco a poco en el isómero en 2.

d.—El mayor rendimiento de la sulfonación se obtiene tomando las siguientes proporciones: 1.08 moles de naftaleno, con 1.0 mol de ácido sulfúrico al 100%, por espacio de 1,444 horas, obteniéndose un 97.8% del isómero sulfónico en 2 y el resto del isómero en 1.

e.—Se logró el equilibrio entre el isómero en 1 y el isómero en 2, en el espacio de 500 horas, si la temperatura se conservaba a 120° C., en 34 horas a 140° C. y solamente en 4 hs. a 160° C.

Estas conclusiones desde el punto de vista industrial revisten una especial importancia en la fabricación de ácido naftalensulfónico 2, pues la mezcla del ácido sulfúrico y del naftaleno se puede hacer a cualquier temperatura, elevándola y conservándola después entre 160 y 165° C., sin que sea esta excesiva, obteniendo así el isómero en 1 en una cantidad muy pequeña.

## SULFONACION DE LOS PRODUCTOS DEL PETROLEO.—MAHOGANY

En la actualidad se está dando importancia a la sulfonación de los hidrocarburos procedentes del petróleo, particularmente los de tipo viscoso. (87).

Los métodos se van perfeccionando y todos tienden a dar productos con bajo contenido de sales inorgánicas.

Tanto los compuestos sulfonados como los ácidos sulfónicos se preparan tratando los aceites del petróleo, sobre todo los viscosos, como los que se usan como lubricantes, añadiendo varias porciones de ácido sulfúrico ya concentrado, ya fumante o aún con trióxido de azufre.

Para esto se van agregando porciones, por ejemplo de 0.5 de libra de ácido sulfúrico fumante por galón de aceite, requiriéndose aproximadamente de 3 a 8 libras para sulfonar un galón de aceite.

Después de cada porción que se ha puesto, se deja separar y el ácido se decanta antes de añadir la siguiente.

De esta manera se obtiene un gran número de compuestos sulfonados por la acción del  $\text{SO}_3$  sobre los hidrocarburos, tales como los ácidos sulfónicos, ésteres del ácido sulfúrico, etc. Estos en general son insolubles en el aceite y pueden ser extraídos cuando se separa el ácido que no ha reaccionado.

En realidad hay dos tipos de ácidos sulfónicos, unos solubles en aceite, de color rojizo parecido a la caoba (mahogany) de ahí su nombre. Comunican dicho color al aceite y se les llama ácidos sulfónicos "mahogany".

Otros ácidos son insolubles en el aceite, pero solubles en agua. Estos se separan al dejar reposar la mezcla y forman una capa en la parte inferior juntamente con el ácido que no reaccionó. Tienen un color verdoso y se les llama ácidos sulfónicos verdes.

Como los ácidos anteriores en la industria se les usa en forma de sales, generalmente se les neutraliza usando para el efecto o sosa o potasa cáusticas.

Los ácidos rojos dan los jabones mahogany, solubles en aceite, los cuales se extraen con un solvente apropiado como sería el alcohol.

Al neutralizar la porción que tiene el ácido que no reaccionó y los ácidos sulfónicos verdes se producen compuestos llamados jabones verdes que tienen un alto contenido de sales inorgánicas. Estos jabones se extraen y se mezclan con los rojos obtenidos anteriormente.

La presencia de estas sales, en especial el sulfato de sodio, a veces son benéficas, pero bajan en los jabones la eficiencia de una manera particular en su propiedad emulsificadora.

Por este motivo el esfuerzo constante de los industriales para obtener jabones mahogany, es bajar en lo posible el contenido de dichas sales.

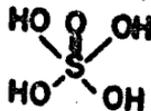
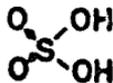
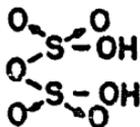
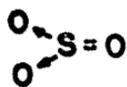
## AGENTES PRINCIPALES DE SULFONACION

En el transcurso de las descripciones anteriores sobre los diferentes procesos de sulfonación, se hicieron mención de sustancias que se emplearon en la sulfonación. Brevemente describiré algunos de éstos:

### Acido Sulfúrico.

El comportamiento del ácido sulfúrico en el proceso de sulfonación depende de su poder deshidratante. Por este motivo la concentración es un factor de mucha importancia en el ácido.

El trióxido de azufre forma con el agua hidratos, de los que se emplean en esta operación los siguientes:



SO <sub>3</sub>	2SO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Anhidrido	Ac. persulfúrico	A. Sulfúrico	Dihidrato
		monohidrato	

La acción sulfonante del ácido se puede representar por la siguiente reacción:



El agua se considera como un producto secundario y el aumento de su concentración va en detrimento de la velocidad de sulfonación.

La concentración crítica del ácido, no es la misma para todas las sulfonaciones, depende de la temperatura y sobre todo de la reactividad del compuesto con el ácido sulfúrico.

### O l e u m .

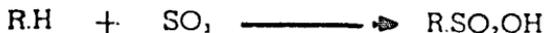
Según se indicó, el ácido sulfúrico se puede considerar como una serie de hidratos de trióxido de azufre, algunos de los cuales son muy inestables. En la práctica se ha visto que la actividad del ácido como agente sulfonante depende de la concentración del trióxido de azufre.

El ácido sulfúrico, en esta forma se puede considerar como un solvente del  $\text{SO}_2$ , ya que este último es el agente activo en la sulfonación.

El agua en estos casos serviría como un verdadero regulador de la reacción, inhibiendo en ocasiones la formación de productos de oxidación. En la práctica se ha comprobado que el uso del trióxido de azufre, o de oleum 40 a 50%, resuelve el problema del poder retardativo de la formación del agua en la sulfonación.

En la actualidad se emplea el oleum con cierta frecuencia en la preparación de los ácidos sulfónicos.

Se puede señalar como una reacción tipo la siguiente:



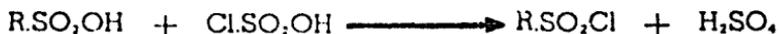
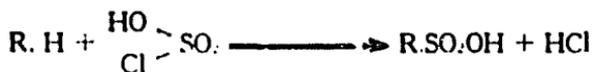
En realidad no hay formación de agua, lo que pasa es que la concentración de  $\text{SO}_2$  libre disminuye, resultando este método económico.

Nota: el porcentaje del oleum se calcula:

$$\% = (\% \text{ total de } \text{H}_2\text{SO}_4 - 100) (80 + 18)$$

## Acido Clorosulfónico.

El ácido clorosulfónico reacciona con los hidrocarburos tanto con los alifáticos como con los aromáticos, dando ácidos sulfónicos. Esta reacción se puede representar de la siguiente manera:



En la primera reacción se forma el ácido sulfónico y el ácido clorhídrico. En la segunda se forma el cloruro de sulfurilo del hidrocarburo y el ácido sulfúrico.

El modo de proceder es disolver el hidrocarburo en algún solvente inerte como sería el  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , añadiendo en forma gradual el ácido clorosulfónico necesario en la reacción. El  $\text{HCl}$  gaseoso se está desprendiendo continuamente en la reacción y ésta se considera terminada cuando cesa el cloruro de hidrógeno de desprenderse.

## Otros agentes sulfonantes.

Los principales agentes sulfonantes han sido descritos. Se puede decir que son los de uso común; sin embargo se señalan otros que se emplean en algunos casos particulares como son:

- 1.—El trióxido de azufre, solo.
- 2.—Sulfatos ácidos y polisulfatos.
- 3.—El ácido fluosulfónico.
- 4.—El dióxido de azufre.
- 5.—Sulfitos y bisulfitos.
- 6.—Hiposulfitos.
- 7.—El ácido piridinsulfónico.
- 8.—El sulfotrióxido de dioxeno.
- 9.—Los ácidos aminosulfónicos.
- 10.—El cloruro de sulfurilo.
- 11.—Sulfatos de dimetiló y de dietilo.
- 12.—Cloruro de metoxisulfona.

La elección del agente y la técnica empleada estará regida por algunos factores como son ciertas propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos y también por la parte económica.

## **El dióxido de azufre como solvente.**

Es importante hacer mención de este compuesto como solvente. Con frecuencia la elección del medio o del seno en que se va a efectuar la reacción viene a ser un verdadero problema. El  $\text{SO}_2$  ha venido a resultar un magnífico solvente del  $\text{SO}_3$ , cuando se encuentra en estado líquido.

El uso del dióxido de azufre ha venido a dar solución a muchos problemas y ahora su empleo se hace con ventaja en la preparación de alquil-aril-sulfonados, que son detergentes apreciados.

Esta técnica ha superado a las demás sulfonaciones, ya que puede ser controlada a bajas temperaturas dejando evaporar algo del solvente para absorber el calor de reacción. Además, evita la formación de productos de oxidación, que con frecuencia impurifican los compuestos sulfonados.

## CAPITULO III

### SULFATACION

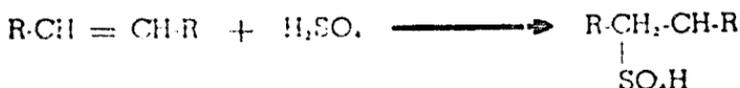
Hasta ahora en la mayoría de los tratados no se hace diferencia, salvo en los más modernos, entre sulfonación y sulfatación para la introducción de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{SO}_2\text{H}$  en la molécula orgánica. Actualmente se resalta dicha diferencia, de modo que se consideran como dos funciones distintas.

En el primer caso, es decir en la SULFONACION, los compuestos resultantes son los llamados ácidos sulfónicos, mientras que en la SULFATACION se forman ésteres ácidos del ácido sulfúrico.

Conviene por lo tanto estudiar la SULFATACION en capítulo aparte, para analizar las propiedades de los compuestos resultantes.

Se pueden presentar dos casos en la sulfatación:

1.—La introducción del radical  $-\text{SO}_2\text{H}$  por adición, cuando en el compuesto orgánico se encuentra una doble ligadura:



2.—Cuando está presente un oxhidrilo alcohólico reacciona con él, con formación de agua:



Esta última reacción es una verdadera esterificación.

En la práctica se presentan estos casos al sulfatar los alcoholes grasos y los ácidos grasos que tienen doble ligadura u oxhidrilos alcohólicos. Menciono éstos no porque sean los únicos, sino por presentarse con frecuencia en la industria en la preparación de detergentes sintéticos y además porque se relacionan con el trabajo efectuado en el laboratorio.

Como ilustración estudiaré algunos casos:

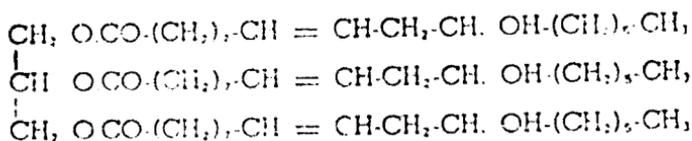
## Aceite de Ricino.

Fue uno de los primeros compuestos en los que se ensayó industrialmente la sulfatación, para obtener el producto tan conocido, llamado aceite de Rojo Turco.

Con ésto se pudieron observar las modificaciones de las propiedades coloidales de los aceites, producidas al introducir el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , dando lugar a numerosos productos y mezclas que por sus aplicaciones, pueden considerarse como compuestos intermedios entre las grasas y los jabones.

El grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  tiene un carácter hidrófilo, lo que trae como consecuencia, que permite el emulsionamiento y la disolución del producto en agua.

La constitución del aceite de ricino es la siguiente:



El ácido ricinoléico, que de aquí se deriva, a pesar de tener dobles ligaduras, la esterificación se efectúa en los exhidrilos. La adición en los dobles enlaces es bastante más lenta.

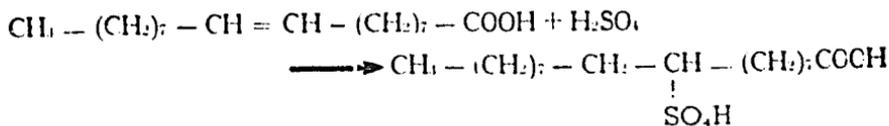
Sin embargo, se ha logrado obtener el disulfóéster: Grün lo obtuvo tratando el ácido ricinoléico, con un exceso de ácido sulfúrico a  $-10^\circ\text{C}$ . El producto formado puede ser hidrolizado formándose el ácido 9, 12 dioxisteárico.

## Acido oléico.

El ácido oléico presenta la modalidad de que el radical  $-\text{SO}_3\text{H}$  se introduce por una reacción de adición, a la doble ligadura.

Primeramente el aceite se desdobra parcialmente en ácidos grasos y diglicéridos que se esterifican con el ácido sulfúrico. La formación de monoglicéridos y de glicerina no ha sido comprobada. Tiene lugar también la formación de algunas cantidades de ácido oxisteárico, estearolactona e isómeros del ácido oléico.

La reacción principal es la sulfatación por adición en la doble



## Alcoholes grasos.

Las materias más empleadas para la fabricación de ésteres sulfúricos, son los alcoholes grasos primarios. Estos pueden proceder de ceras, de la esperma de la ballena, de la reducción de los ácidos grasos a alcoholes, ya sea por hidrogenación o por la oxidación de hidrocarburos.

A este tipo de ésteres, de los alcoholes primarios, se les llama también ésteres externos. Tienen grandes ventajas sobre los ésteres sulfúricos internos o sea los sulforricinatos o sulfoleatos.

Las investigaciones más dignas de tenerse en cuenta son las publicadas por Nishiyama y Tomitsuya, y las de Senk.

En estos trabajos se comprueban las propiedades del éster monosulfúrico del alcohol cetílico y de sus sales, así como las propiedades del éster del alcohol esteárico.

Las sales de amonio y de sodio son muy solubles, mientras que las de potasio magnesio y calcio lo son muy poco. Es un inconveniente pues al usar aguas con cierta dureza, hacen que precipite la sal.

Es general, estos productos suelen ser más estables y más resistentes a los ácidos, que los sulforricinatos o sulfoleatos.

Las soluciones de los ésteres sulfúricos de los alcoholes grasos, poseen cierto poder bactericida, aunque menos elevado que el de las soluciones jabonosas de concentración similar.

Las sales alcalinas de los ésteres sulfúricos de los alcoholes primarios, presentan caracteres muy parecidos a los de los jabones, ya que en este aspecto no existen grandes diferencias entre el grupo  $-SO_3Na$  y el  $-COONa$ . Son más solubles y detergentes en frío los productos no saturados, obtenidos por esterificación en el oxhidrilo primario, sin adición al doble enlace.

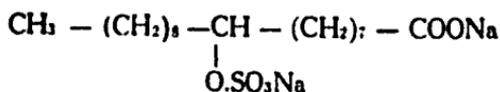
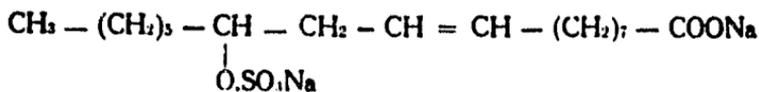
## Clasificación y características de los productos sulfatados.

Esta clasificación se basa sobre todo en la colocación que guarda el grupo  $-SO_3H$  en la molécula:

1.—**Sulfoésteres ácidos internos**—Son aquellos en que el grupo  $-SO_3H$  no es terminal.

Estos productos son buenos emulsionantes, poco estables. Presentan cierta resistencia a la cal, formando sales de calcio poco solubles. No son detergentes activos.

Los principales productos de este grupo son los sulforricinatos y los sulfoleatos, de los ácidos ricinoléico o del oléico, neutralizados con sosa o amoníaco:



2.—**Los sulfocésteres ácidos externos.**—Son los que tienen el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  terminal.

Presentan ciertas ventajas sobre los sulfocésteres internos: se descomponen con menos facilidad, sus sales de calcio son algo más solubles, las sales alcalinas tienen un poder detergente mayor que las anteriores.

Los principales compuestos de este grupo son las sales de los ésteres de los alcoholes grasos primarios.

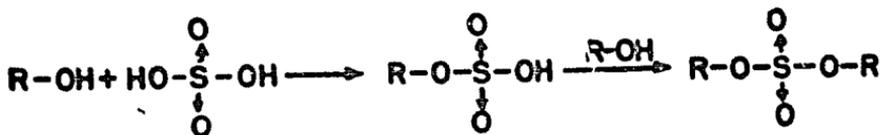
## CAPITULO IV

### TEORIAS MODERNAS SOBRE SULFONACION Y SULFATACION

Según se ha visto anteriormente, por esterificación se entiende la reacción entre el alcohol y un ácido orgánico o inorgánico.



El resultado es un éster. La esterificación tiene una analogía con la neutralización en química inorgánica. Sin embargo, la neutralización de ácidos y bases se presenta entre iones y es instantánea, mientras la esterificación es una reacción entre sustancias poco polares.



Así pues cuando el radical sulfúrico entra en un radical orgánico dando un compuesto de la forma  $R-O-SO_3H$ , se puede considerar como una reacción de esterificación. Mientras que cuando entra el radical sulfónico,  $R-SO_3H$  se le considera como un tipo especial de reacción que recibe el nombre de **sulfonación**.

Por lo tanto el ácido sulfúrico va a efectuar una reacción ya sea de sulfonación o de esterificación, llamada sulfatación, según el compuesto orgánico y las condiciones de la misma.

En la práctica se han presentado ciertos problemas, sobre todo tratándose de hidrocarburos saturados que tienen un número pequeño de átomos de carbono. Vamos a examinar el problema y tratar de dar una posible explicación sobre lo que pasa en estos casos.

## Hidrocarburos saturados.

Los hidrocarburos saturados tienen un comportamiento muy especial con el ácido sulfúrico dada la estabilidad de su molécula.

La estabilidad se debe a que todos los carbonos de que está compuesta ésta, tienen completos sus octetos y además saturada su máxima covalencia.

Esta constitución de los hidrocarburos saturados hace que las únicas reacciones que se pueden presentar con ellos sean de sustitución.

Ahora, para que la reacción de sustitución se verifique es necesario:

1.—Que uno de los hidrógenos tenga mayor afinidad por el ion unido al sustituyente, que por el carbono.

2.—Que la molécula que forme el hidrógeno con ese ion, tenga menor energía externa que el compuesto que el hidrógeno formaba con el radical.

Estas condiciones son difíciles de llenar. Por otra parte no es posible "activar" la molécula de un hidrocarburo saturado, porque en ella no hay posibilidades de desplazamientos electrónicos, pues estos sólo pueden presentarse en dos casos:

a.—Cuando existen ligaduras múltiples y

b.—Cuando existen pares electrónicos libres en algunos de los átomos que forman la molécula.

El ácido sulfúrico podría actuar sobre un hidrocarburo solamente por la tendencia de uno de los hidrógenos para formar agua con uno de los -OH del ácido. Pero la estabilidad del hidrocarburo es superior a la del agua. Esta estabilidad se lo impide y la reacción no se verifica.

Ahora, cuando la cadena es mucho más larga, entonces los hidrógenos del carbono primario se hacen un poco más lábiles dada la movilidad de la molécula que es mayor y por eso aunque con alguna dificultad, se logra sulfonar alguno de estos hidrocarburos.

## Algunas funciones orgánicas.

Es interesante el observar el comportamiento del ácido sulfúrico con algunas funciones orgánicas. En todas ellas se presentan o dobles enlaces, que facilitan el ataque de la molécula, o si no electrones libres, capaces de efectuar algún cambio electromérico.

Se pueden presentar dos casos posibles, o la activación de la molécula orgánica o aún, la activación de ambos.

α.—**Función alcohol**.—El ataque se efectúa de la manera siguiente:

En el oxhidrilo de un oxácido mineral, queda siempre por lo menos un par electrónico libre que causa la formación de una zona de alta densidad electrónica. Si suponemos que un efecto de campo puede causar la adición total de una molécula orgánica a un ácido, a través de un puente de hidrógeno, siendo este elemento parte de un oxhidrilo, es posible entonces que el compuesto de adición pierda una molécula de agua y se unan los dos radicales restantes para dar el éster.

Podemos apoyar este hecho en las consideraciones siguientes:

1.—Los hidrógenos unidos a elementos suficientemente electro-negativos como son los del sexto grupo, muestran siempre un porcentaje de carácter iónico en ese enlace y por consiguiente la formación de un dipolo en el cual el hidrógeno representa el extremo positivo.

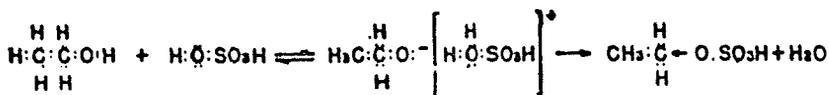
2.—Dichos hidrocarburos muestran siempre la tendencia a anular ese exceso de electropositividad, formando polímeros, puentes de hidrógeno, etc.

3.—Todos los compuestos orgánicos en los cuales puede haber pérdida de agua (Regla de Erlenmeyer), tienden a efectuar dicha reacción que conduce a la formación de un compuesto estable como es el agua y de un compuesto orgánico de energía libre menor al original.

### Reacción.



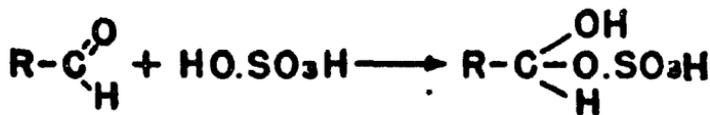
### Mecanismo probable.



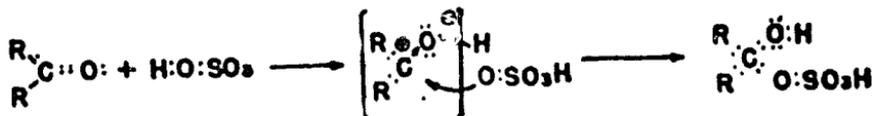
En los polialcoholes el mecanismo es semejante, solamente con la particularidad de que el oxhidrilo que actúa es en general el primario. Posiblemente esto se deba a su constitución estereoquímica, que lo hace más accesible al ataque.

b.—**Funciones aldehído y cetona.**—Tanto los aldehídos como las cetonas, son más fácilmente atacados por el sulfúrico por la presencia de la doble ligadura. Se puede decir que ésta es un punto vulnerable, ya que se puede provocar un cambio electromérico, lo cual activa la molécula formando compuestos de adición.

Reacción.

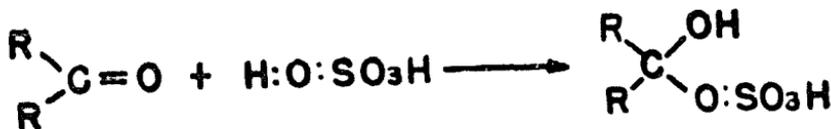


Mecanismo de reacción:



Y para las cetonas:

Reacción:



Mecanismo:

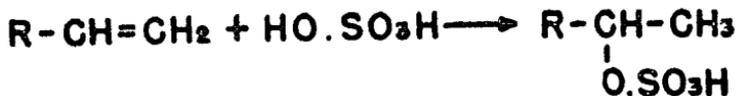


Hidrocarburos no saturados.

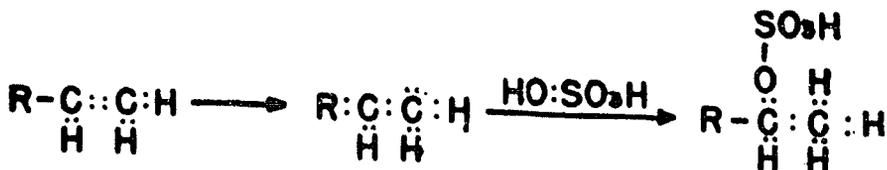
El caso se presenta tanto para los alquenos como para los alquinos.

Tanto la doble como la triple ligadura, por influencia del medio externo y como consecuencia de la resonancia que presentan estos enlaces, la molécula se activa dando compuestos de adición.

Reacción:

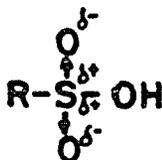


**Mecanismo probable:**

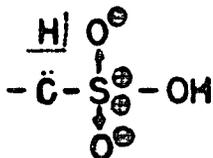


A veces se presentan algunos casos en que el ácido sulfónico formado pierde el radical sulfónico y provoca la formación de una doble ligadura.

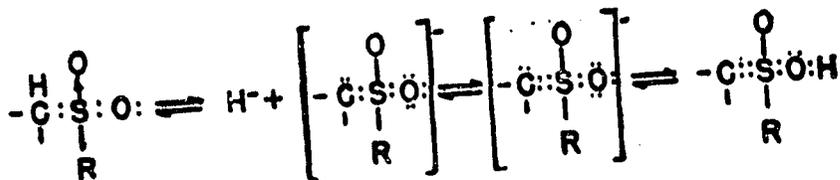
El grupo sulfónico tiene la característica de que ejerce cierta influencia sobre los hidrógenos de los carbonos adyacentes, facilitando su desprendimiento, (Efecto Vorlander). Esto se debe de una manera particular al radical sulfona, pues los dos oxígenos que se encuentran coordinados producen una polarización, en la que la carga negativa fraccionaria se localiza en los oxígenos y la correspondiente positiva en el azufre.



Como resultado de ésto, el azufre va a ejercer una atracción de electrones, considerable, y va a facilitar el desprendimiento de un protón del carbono adyacente, o aún del OH del radical sulfónico.



Un grupo apropiado para el efecto prototrópico (término introducido por Lowry, para indicar los casos de tautomerismo que produce la movilidad del hidrógeno), no sólo tendrá un atractivo muy grande sobre los electrones, sino que puede constituir un sitio apropiado para la carga del anión.



### Aniones mesoméricos:

Una de las fórmulas de los aniones, tiene un par de electrones no participado en el carbono y el otro necesita que el azufre extienda su capa de valencia a diez electrones. (88, 89)

El grupo sulfona se puede considerar como un atractor de electrones. En otras palabras aumenta la acidez porque facilita el desprendimiento de un protón, pero no tiene tendencia a participar de la enolización. (90).

Una comprobación práctica fue hecha en el laboratorio usando para ésto **sulfonal**, en diferentes solventes. Se hicieron las determinaciones potenciométricas siguientes:

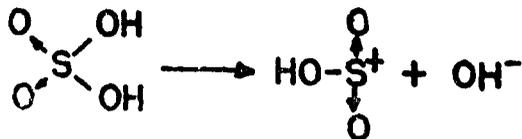
Solvente usado	pH. solvente solo.	pH. con sulfonal
Benceno	nulo	nulo
Agua	6.20	9.42
Eter	5.42	6.60
Alcohol	8.02	7.45

En todos los casos hubo aumento en la conductividad, siendo de concluirse, que debe haber un hidrógeno disociable que produce dicho aumento, (91) y cuya disociación depende de la atracción que ejerza el medio, de polaridad semejante a la de la molécula.

Queda por examinar el comportamiento del ácido sulfúrico frente a los hidrocarburos aromáticos, creo que bastarán algunos ejemplos a guisa de ilustración.

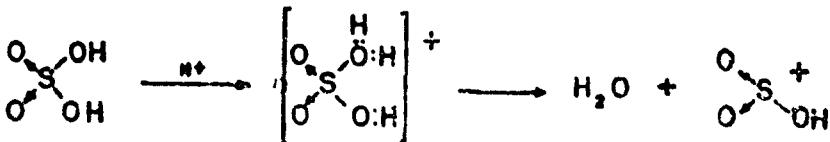
### Compuestos aromáticos.

La sulfonación en los compuestos aromáticos se puede explicar de la manera siguiente, ya que el ácido sulfúrico puede presentar este tipo de descomposición:



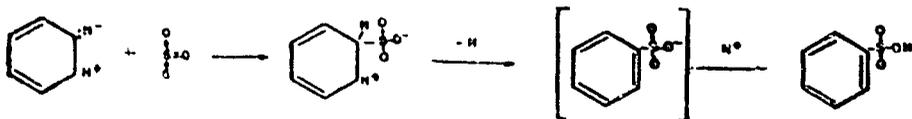
Se acaba de hablar sobre la tendencia electrofílica del grupo sulfona. Este atrae el centro negativo de un hidrocarburo polarizado, formando el compuesto.

La disociación del ácido, se puede provocar por la presencia de protones:

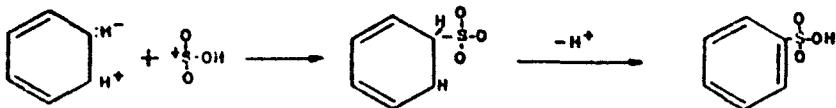


El hidrocarburo aromático, por razón de la resonancia dada la presencia de las dobles ligaduras conjugadas, puede activarse por influencia del medio externo, formándose en él una ligera polarización. Esto da cabida para que el grupo sulfónico se introduzca.

a.—Cuando actúa el  $\text{SO}_3$  (oleum).



b.—Cuando actúa el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Como se ve, el mecanismo en las reacciones tanto de sulfonación como de sulfatación, dependen de un cierto número de factores, los cuales entran en juego con algunas ligeras variante, sea cual sea el tipo de compuestos.

Podría sintetizar en algunas cuantas ideas algunos de estos factores:

a.—El tipo de disociación del ácido sulfúrico.

b.—El carácter electrofílico del grupo sulfona, el cual determina en último término la introducción del grupo en el hidrocarburo.

c.—La activación de la molécula del hidrocarburo, pudiendo ser por un efecto electromérico, o por la facilidad de utilizar pares de electrones no participados, o de alguna otra manera.

d.—El tipo del solvente usado, el cual determina un medio externo, capaz de influir en la reacción.

Estas cuantas ideas pueden aclarar el concepto teórico, según las teorías modernas, de cómo se puede explicar la reacción de sulfonación.

## CAPITULO V

### EXPERIENCIAS DEL LABORATORIO ACERCA DE LAS OPERACIONES ESTUDIADAS

Con el fin de hacer un estudio comparativo de las propiedades de los productos sulfonados y sulfatados, se hicieron en el laboratorio una serie de experiencias, en diferentes condiciones, por ej. concentraciones diferentes del ácido sulfúrico, acción del ácido clorosulfónico y en algunos casos se estudió la influencia del solvente.

Las experiencias efectuadas fueron las siguientes:

- 1.—Aceite de ricino con ácido sulfúrico 98%.  
Dos sulfonaciones con su análisis.
- 2.—Aceite de ricino con oleum.  
Con su análisis.
- 3.—Aceite de ricino con ácido clorosulfónico.  
Dos sulfonaciones usando diferentes proporciones del solvente.
- 4.—Nonilnaftaleno con ácido sulfúrico 98%.  
Con su análisis.
- 5.—Nonilnaftaleno con oleum.  
Con su análisis.
- 6.—Dodeciltolueno con ácido sulfúrico 94.7%.  
Con su análisis.
- 7.—Dodeciltolueno con ácido sulfúrico 100%.  
Con su análisis.
- 8.—Dodeciltolueno con ácido clorosulfónico.  
Sin solvente.
- 9.—Alcohol láurico con clorosulfónico.  
Sin solvente.

## SULFATACION DEL ACEITE DE RICINO

La sulfatación del aceite de ricino comprende diferentes operaciones. El producto, según para el uso a que se le destina se le neutraliza parcial o totalmente. En el primer caso se obtiene el aceite de Rojo Turco y en el segundo la sal sódica.

En este trabajo considerará la neutralización total, ya que es la forma como habitualmente se le emplea.

Las operaciones efectuadas en esta sulfatación fueron las siguientes: La sulfatación, el lavado y la neutralización.

### 1.—Aceite de ricino con ácido sulfúrico 98 %.

#### a.—Sulfatación.

Se tomaron 250 gramos de aceite de ricino, como base. El ácido sulfúrico de la concentración indicada, calculado en exceso fue de 62.5 gr. Este cálculo es empírico, y es necesario que haya lo suficiente pues con el agua que se forma en la reacción el ácido se diluye disminuyendo su fuerza, de modo que en ocasiones no se efectúa la reacción.

El aceite se puso en un vaso de 100 cc. y el ácido en un embudo de separación de 250 c.c.

La operación se debe efectuar en una continua agitación, dejando gotear lentamente el ácido sobre el aceite. El ácido debe haberse vertido en el espacio de media hora.

El control de la temperatura es de lo más importante. La temperatura máxima no debe pasar 40° C. Si ésta sobrepasara el límite, siendo la reacción fuertemente exotérmica, la acción oxidante del ácido podría llegar a carbonizar parte del aceite y ésto ocasionaría que el producto final resultara muy oscuro.

Una vez que el ácido se ha vertido totalmente gota a gota, queda en forma de emulsión y su reacción se hace cada vez más lenta. Por tal motivo la agitación se continúa por espacio de cuatro horas, asegurando en esta forma la acción del ácido ya que así se mantiene en un contacto homogéneo.

Después de pasar este tiempo, se suspende la agitación, dejándose reposar por espacio de 24 horas.

El ácido que no ha reaccionado, durante el tiempo de reposo ha permanecido en forma de emulsión. Para facilitar el que se separe es necesario lavar el producto y romper la emulsión con un electrolito.

#### b.—Lavado.

Con un volumen semejante al que tiene, es decir unos 300 c.c., se lava, añadiendo por pequeñas porciones y en continua agitación, formando así una mezcla homogénea.

Para romper la emulsión, se usa un electrolito, que en este caso fue sulfato sódico anhidro, en una cantidad suficiente para saturar el agua del lavado. Esta se calculó y se obtuvo 30 gramos. Se fue agregando poco a poco para evitar la formación de glomérulos, en una agitación constante.

Terminada la adición de la sal, se continuó la agitación durante media hora. Después se dejó reposar otras 24 horas para que se efectuara la separación de las dos capas líquidas.

Dada la diferencia de densidad, el ácido fue a la capa inferior y el ricino sulfatado sobrenadaba. Se extrajo el ácido por medio de un sifón, procediendo después a la neutralización.

### c.—Neutralización.

Para la neutralización se usó sosa cáustica a 32° Bé. Se colocó en un embudo de separación de 500 c.c. y se dejó gotear poco a poco, agitando continuamente hasta ajustar un pH entre 7 y 7.5.

El producto así obtenido tiene un cierto contenido de sales inorgánicas, sobre todo sulfato de sodio. Esto se debe a que parte del ácido no se pudo separar, dada la consistencia más o menos viscosa del ácido ricinoléico sulfatado.

### Aspectos de la operación.

El aceite de ricino empleado fue de refinación industrial, de color amarillento y con una viscosidad y consistencia normal.

Al agregar el ácido en la sulfatación, el aceite fue cambiando tanto en consistencia como en color, pasando por una serie de tonalidades. Por otra parte cada gota notoriamente le comunicaba una viscosidad mayor.

La neutralización comprende dos fases. La primera es la neutralización del ácido sulfúrico que quedó, y del compuesto sulfatado que es un ácido. Esto es lo que se llama aceite de Rojo Turco.

La segunda es la neutralización del carboxilo del ácido graso, el del ricinoléico, formando el jabón correspondiente.

El aceite de Rojo Turco se usa en la industria textil como empaque para los colorantes que emplean.

El producto final, es un detergente sintético constituido en parte por el compuesto sulfatado y en parte por el saponificado. Se usa en la industria textil, aunque tiende a disminuir su empleo por su poca resistencia a las sales de calcio y a los ácidos inorgánicos.

### Control Analítico.

El método que se siguió es el de la A.S.T.M., que expondré brevemente: (93)

## Anhídrido sulfúrico combinado orgánicamente

Por este método se determina el anhídrido sulfúrico combinado existente en una muestra de aceite sulfatado.

Para ésto, se toma la muestra y se hierve con ácido sulfúrico, determinado después la acidez. Solamente se aplica para aceites que sueltan su  $\text{SO}_2$  combinado cuando se les hierve con ácido mineral y que no contengan compuestos que no puedan ser titulados con precisión, en solución acuosa, usando anaranjado de metilo como indicador.

**Aparato usado:** Un matraz, tapado con un tubo de vidrio, es decir un condensador de aire. Este tubo en su extremidad tiene un tapón de vidrio esmerilado, que corresponde a la boca del matraz.

Se acostumbra usar cuentas de vidrio perforadas, para evitar el que brinque la solución al hervir.

El **matraz** debe de ser un Erlenmeyer, de vidrio resistente con una capacidad de 300 c.c. y con un tapón de vidrio.

El **condensador** es un tubo de 915 mm. de longitud y de 8 mm. de diámetro. El extremo inferior del tubo, debe de estar esmerilado y de modo que coincida con la entrada del matraz.

Las **cuentas de vidrio** deben de estar perforadas y hechas de vidrio Pyrex y de unos 4 mm. de diámetro aproximadamente. Deben lavarse y hervirse en diferentes porciones de agua, hasta que ésta dé reacción neutra al anaranjado de metilo.

### Reactivos:

a.—**Sosa cáustica normal.**—La concentración debe de estar expresada en miligramos de KOH por c.c. Por lo tanto 1 c.c. de esta solución de sosa equivale a 56.1 mg. de KOH.

b.—**Sosa cáustica, 0.5 N.**—La concentración se expresa como la anterior. 1 c.c. de esta solución equivale a 28.05 miligramos de KOH.

c.—**Acido sulfúrico normal.**

d.—**Acido sulfúrico, 0.5 N.**—Su concentración está expresada en miligramos de KOH por c.c. Por lo tanto 1 c.c. de ácido corresponde a 28.05 mg. de KOH.

e.—Eter etílico U. S. P.

f.—Cloruro de sodio Q. . .

g.—Anaranjado de metilo al 0.1%, como indicador.

el matraz Erlenmeyer de 300 c.c. tapado, calentando para obtener mejor solución.

Después de enfriar se añaden 30 gr. de cloruro de sodio, 25 c.c. de éter etílico y 5 gotas de anaranjado de metilo, como indicador. Luego se añade ácido sulfúrico 0.5 N agitando lentamente, hasta ligera acidez.

Se tapa el matraz y se agita fuertemente. La titulación se completa añadiendo unas gotas de NaOH 0.5 N, hasta alcalinidad, y luego nuevamente ácido hasta alcanzar el punto final. Se debe agitar fuertemente cada vez que se añade reactivo. También conviene advertir que las buretas antes de leerse deben dejarse drenar durante unos tres minutos.

### **Cálculo de la alcalinidad.**

$$A = \frac{(B \times D) - (C \times E)}{W}$$

A: Alcalinidad total en mgr. de KOH por gramo.

B: Centímetros cúbicos de ácido.

C: Centímetros cúbicos de álcali.

D: Fuerza del ácido en mgr. de KOH por c.c.

E: Fuerza del álcali en mgr. de KOH por c.c.

W: Peso de la muestra en gramos.

### **F.—Factor para el cálculo del SO, combinado.**

Se pesan diez gramos de la muestra en un Erlenmeyer y se hierve con el condensador de aire, con ácido sulfúrico normal durante hora y media, hasta que el aceite y el agua se hayan separado en capas bien claras, usando cuentas de vidrio perforadas, para evitar que salte al hervir.

### **Procedimiento.**

Consta de dos determinaciones:

A.—La alcalinidad de la muestra: A.

B.—El aumento de acidez después de hervir la muestra con ácido sulfúrico: F.

### **A.—Alcalinidad.**

Se disuelven diez gramos de la muestra en 100 c.c. de agua en

Una vez que se ha añadido el ácido sulfúrico en cantidad suficiente para neutralizar la alcalinidad total A de la muestra, más 25 c.c. en exceso, hay que regular el calentamiento de modo que la solución hierva más bien vigorosamente, pero con poca evaporación.

Se deja enfriar, se lava el condensador con agua pulverizada o con una piceta. Se quita el condensador y se añaden 30 gr. de NaCl, 25 c.c. de éter etílico, 10 c.c. de agua y 5 gotas del indicador.

Se titula con sosa normal, al mismo punto final que la titulación de alcalinidad. Durante la titulación se debe tapar el matraz y agitar con frecuencia. No hay que olvidar el dejar drenar las buretas durante 3 minutos antes de hacer la lectura.

Esta solución titulada, se guarda para calcular la sustancia desulfatada.

Una prueba en blanco se debe de llevar simultáneamente con la muestra, usando la misma cantidad de ácido sulfúrico y de la misma fuerza.

Las cuentas de vidrio también deben ponerse en un peso semejante y el calentamiento y la titulación bajo las mismas condiciones de la muestra.

**Cálculo del aumento de acidez,** después de hervida la solución.

$$F = \frac{(S - B) N}{W}$$

- F: Aumento de acidez después de hervida la solución, expresada en mgr. de KOH por gramo. No es raro que resulte negativa.
- S: Centímetros cúbicos de NaOH necesarios para titular la muestra.
- B: Centímetros cúbicos de NaOH necesarios para la prueba en blanco.
- N: Fuerza del NaOH expresada en mgr. de KOH por c.c.
- W: Peso de la muestra en gramos.

**Cálculo del porcentaje del SO<sub>2</sub> combinado:**

$$\% \text{ de SO}_2: 0.1426 (A + F)$$

0.1426: es 1/10 de la relación molecular de SO<sub>2</sub> en KOH.

A: Alcalinidad total en mgr. de KOH por gramo.

F: Aumento de acidez después de hervir, expresado en miligramos de KOH por gramo. Hay que tener en cuenta el signo.

Habiéndose hecho dos sulfataciones del ricino con algunas pequeñas variantes, a continuación expresaré los resultados obtenidos para cada una de ellas.

### Primera sulfatación.

Se usaron 250 gr. de aceite de ricino, con 62.7 gr. de ácido sulfúrico al 98%.

### Resultados obtenidos del análisis del producto:

#### Alcalinidad:

- B: 17.6 c.c. de ácido sulfúrico.
- C: 0.25 c.c. de sosa.
- D: Fuerza del ácido:  $56.1 \times 0.99474 = 55.80$  mgr. de KOH por c.c.
- E: Fuerza del álcali:  $56.1 \times 0.9751 = 54.70$  mgr. de KOH por c.c.
- W: 10 gr.

Aplicando la fórmula tenemos:

$$A: \frac{(17.6 \times 55.8) - (0.25 \times 54.7)}{10} = 96.83 \text{ mgr.}$$

#### Factor F:

- S:  $30.4 \times 0.9751: 29.643$  cc. de sosa (muestra).
- B:  $41.3 \times 0.9751: 40.271$  cc. de sosa (en blanco)
- N: 56.1 fuerza de la sosa en mgr. de KOH.

Aplicando la fórmula:

$$F: \frac{-10.628 \times 56.1}{10}; - 59.653 \text{ mgr.}$$

#### Por ciento de SO<sub>2</sub> combinado:

$$0.1426 (96.83 - 59.653) : 4.69\%$$

#### Acidos grasos.

Para determinarlos se utilizó la solución titulada para la determinación de la alcalinidad. Se hace evaporar el éter. Se seca a peso constante en la estufa a 100° C. y se pesa.  $P = 5.7707$ .

$$\% = (5.7707 \times 100) : 10 = 57.7\%$$

## Segunda sulfonación.

En esta segunda sulfonación se empleó el mismo ácido pero en una cantidad mayor, 80 gr. para 250 gr. de aceite de ricino.

El producto resultante, en cuanto a su apariencia fue un poco más hialino, color café claro y de una viscosidad inferior.

Las condiciones de temperatura y tiempo de sulfonación fueron las mismas que en la prueba anterior.

## Resultados obtenidos en el análisis.

### Alcalinidad:

B: 15.75 cc. de ácido sulfúrico.

C: 0.2 cc. de sosa.

D: Fuerza del ácido: 55.7 mgr. de KOH por cc.

E: Fuerza de la sosa: 54.6 mgr. de KOH por cc.

W: 10 gr.

Aplicando la fórmula tenemos:

$$A: \frac{(15.75 \times 55.7) - (0.2 \times 54.6)}{10} : 86.6355 \text{ mgr.}$$

### Factor F:

S:  $30.55 \times 0.9751 - 0.45 \times 0.99474$ : 29.3416 cc.

B:  $39.50 \times 0.9751 - 0.1 \times 0.99474$ : 38.4169 cc.

N: 56.1.

Aplicando la fórmula:

$$F: \frac{-9.0754 \times 56.1}{10} : - 50.82 \text{ mgr}$$

### Por ciento de SO<sub>2</sub> combinado:

$$0.1426 (86.635 - 50.82) : 5.107\%$$

### Acidos grasos:

Por diferencia de peso después de evaporación y secado a peso constante: 5.8254 gr.

$$\% = (5.8254 \times 100) : 10 = 58.254\%$$

## Sulfonación con oleum

La sulfonación con oleum necesitó condiciones especiales. Desde luego, se preparó una mezcla frigorífica con hielo y cloruro de sodio para controlar con más facilidad la temperatura, para evitar las carbonizaciones.

Estando la temperatura a 0° C., se inició la sulfonación, subiendo momentos después hasta 13° C. Esta temperatura se mantuvo durante bastante tiempo, con ligeras variantes. Casi al fin de la operación se dejó elevar un poco la temperatura, registrándose un máximo de 20° C.

En esta sulfonación se emplearon 80 gr. de oleum 20%, para 250 gr. de aceite de ricino.

El producto se lavó con 300 cc. de agua, siguiéndose los pasos de la primera sulfonación.

El producto final tuvo características diferentes a los anteriores. No llegó a endurecer permaneciendo con una consistencia aceitosa y de un color rojizo. Posiblemente es un caso de verdadera sulfonación, pues las propiedades le hace asemejarse al llamado aceite de Monopol.

## Resultados del análisis:

### Alcalinidad:

- B: 11.7 cc. de ácido sulfúrico.
- C: 0.15 cc. de sosa.
- D: Fuerza del ácido:  $56.1 \times 1.052$ : 58.912 mgr.
- E: Fuerza de la sosa:  $56.1 \times 1.058$ : 58.959 mgr.
- W: 10 gr.

Aplicando la fórmula:

$$A: \frac{(11.7 \times 58.912 - (0.15 \times 58.959))}{10} : 68.0426 \text{ mgr.}$$

### Factor F:

- S:  $34.25 \times 1.058 - 0.05 \times 1.052$ : 36.1839 cc. de sosa.
- B:  $36.45 \times 1.058 - 0.05 \times 1.052$ : 38.5115 cc. de sosa.
- N: 56.1.

Aplicando la fórmula:

$$F: \frac{- 2.327 \times 56.1}{10} : - 13.0546 \text{ mgr.}$$

**Por ciento de SO<sub>2</sub> combinado:**

0.1426 (68.0426 — 13.0546) : 7.98%

**Acidos grasos:**

Tomados por diferencia, después de evaporar y secar a peso constante: 3.9901 gr.  
% = (3.9901 x 100) : 10 = 39.901%

### **Sulfonación con ácido clorosulfónico.**

La sulfonación del aceite de ricino con el ácido clorosulfónico revistió características especiales, dada la actividad del ácido.

La muestra de aceite de ricino fue de 50 gr. La operación se hizo en el seno de un solvente, el tetracloruro de carbono, en proporción de 1:1 en la primera sulfonación y de 1:3 en la segunda. El ácido clorosulfónico se puso en proporciones equimoleculares, con una pequeña cantidad en exceso. Se emplearon 25 gr.

De una manera semejante a las sulfataciones anteriores, el ácido se vertió lentamente en continua agitación, sobre el aceite.

El control de la temperatura fue muy cuidadoso, evitando que subiera más de los 10° C.

En esta sulfonación se presentó un aumento de viscosidad casi de inmediato. Se debió posiblemente a polimerizaciones, por activación de la doble ligadura de la molécula del ácido ricinoléico.

Durante todo el tiempo de la operación hubo desprendimiento del ácido clorhídrico formado. La agitación se prolongó, después de que cesó el desprendimiento durante media hora y se dejó reposar hasta el día siguiente.

### **Eliminación del solvente y neutralización.**

Fue difícil esta eliminación, pues el producto resultó sumamente pastoso.

Las dos operaciones se hicieron al mismo tiempo. Primero se calentó a fuego directo hasta que fundió, y a continuación se empezó a agregar la sosa, la cual posiblemente además de neutralizar provocó la hidrólisis, rompiendo el polímero. Cuando se llegó al pH de 8 el producto obtenido quedó de una consistencia más bien blanda y fácil de manejar. Su color fue muy diferente a los demás y sus propiedades de detergencia y su resistencia a las sales de calcio fue muy superior.

## Segunda sulfonación con el $\text{ClSO}_3\text{H}$

Esta sulfonación difiere de la anterior en la preparación del solvente empleado: el tetracloruro de carbono en esta fue de 1 a 8 volúmenes en éste se efectuó un lavado con agua abundante, antes de empezar la neutralización y la eliminación del solvente.

Estas modificaciones resultaron provechosas, pues fue más fácil la manipulación y el producto resultó de un color mucho más claro, con blanco y con las propiedades semejantes a anteriores.

## Conclusiones.

Aunque el fin que me propuse al hacer las experiencias anteriores, no fue sino hacer una ilustración sobre el tipo de esterificación de los oxiháridos internos en el aceite de ricino, su emulsión, hago un breve resumen comentando las ventajas de los productos utilizados.

En primer lugar, los compuestos sulfatados del ácido ricinoléico se emplean todavía mucho en la industria. Se usan como detergentes para textiles. Ciertamente van siendo desplazados por los compuestos sulfonados, ya que estos son más resistentes a las sales de calcio y a los ácidos inorgánicos. Sin embargo su demanda todavía es regular.

Si se lograra un producto en que la proporción de ácido ricinoléico sulfatado sea mayor, disminuyendo el jabón de ricino quizá mejoraría, pues el carboxilo es poco resistente, y forma sales insolubles de calcio que precipitan.

Por los resultados expuestos, se puede observar que la mayor proporción de  $\text{SO}_3$  combinado se obtuvo con el oleum. En consecuencia sus propiedades mejoraron notablemente.

Su aplicación en la industria ofrece dificultades para su manipulación y en cuanto al equipo. Los gastos que originalmente esto no justifican el precio del producto, pues saldría muy costoso.

Con el ácido clorosulfónico se obtiene un producto muy bueno, pero el proceso resulta muy complicado por el uso de solvente, y no pudiéndose recobrar éste, resulta poco económico.

## 2.—Nonilnaftaleno.

El nonilnaftaleno es un compuesto alquil-arílico conocido en el comercio con el nombre de Neoleno 210. Como se sabe, en esta clase de compuestos si se efectúa una verdadera sulfonación y en consecuencia, se obtienen detergentes de mejor calidad.

## **Sulfonación:**

Hay que tomar en cuenta diferentes factores, con el fin de asegurar la calidad del producto de una manera uniforme. Los principales son:

**Fuerza del ácido**  
**Proporción del ácido con el Neolene.**  
**Tiempo**  
**Temperatura.**

Otros factores de importancia son: el método y el grado de agitación. Con un control adecuado de estas variables, la reacción de sulfonación se efectuará con los mejores resultados.

## **Procedimiento:**

Se tomaron 250 grs. de nonilnaftaleno para ser sulfonados con 450 grs. de ácido sulfúrico, 98%.

El ácido se dejó caer gota a gota, con una agitación continua. La adición se llevó a cabo sin que hubiera un ascenso de temperatura muy notable. Para acelerar la reacción se puso en baño maría, de modo que la temperatura no subiera arriba de 70°C.

Esta temperatura se mantuvo por espacio de dos horas y la agitación se prolongó durante 4 horas dejando reposar hasta el día siguiente el compuesto sulfonado.

## **Separación de exceso de ácido y neutralización:**

Después de que la sulfonación ha sido completa, la masa por el reposo se separó en dos capas. La superior es el ácido sulfónico del hidrocarburo y la de abajo el ácido sulfúrico.

Por medio de un sifón se extrajo la capa inferior quedando el ácido sulfónico para ser neutralizado.

En la neutralización se empleó sosa cáustica a 32°Bé la cual se fue agregando asegurando una agitación lo más homogénea posible. Al empezar la neutralización, es decir con una reacción fuertemente ácida el color del sulfonado era verdusco y una vez ajustado el pH entre 7 y 7.5 cambió a amarillo, ligeramente café y de consistencia pastosa.

Esta clase de detergentes tienen una demanda muy variada con respecto a su actividad. Esta depende del contenido de sales inorgánicas, en este caso el sulfato de sodio. Este contenido se regula con lavados para eliminar el ácido sulfúrico en exceso, según la actividad que se desee.

## **Análisis del producto.**

Se hacen dos determinaciones principales, el cálculo de las sales inorgánicas que contiene y del material no sulfonado.

### **Cálculo de la sustancia inorgánica.**

Reactivos: Solución de nitrato de plomo al 10%  
Alcohol etílico.

**Procedimiento:** Se pesan con precisión 0.5 grs. de la muestra y se pone en un matraz de 250 cc. o en un vaso de la misma capacidad.

Se disuelve la muestra en 5 cc. de agua destilada. Se añaden 15 cc. de la solución de nitrato de plomo y 100 cc. de alcohol etílico.

Se calienta agitando hasta que empiecen a desprenderse burbujas. Se deja enfriar y filtrar por un gooch previamente secado y pesado. Se lava el precipitado 4 o 5 veces con alcohol etílico y se seca en la estufa a 100°C. durante una hora. Se pesa a peso constante.

Cálculos:

$$\frac{\text{Peso del precipitado } 46.83}{\text{Peso de la muestra}} : \% \text{ de sust. inorg. como } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

### **Material no sulfonado.**

Reactivos: Alcohol etílico  
Hexano.

**Procedimiento:** Se pesa con precisión 4 a 5 grs. de la mezcla sulfonada, neutralizada y secada en un vaso de 250 cc. Se disuelven en 50 milímetros de agua y se añaden 50 cc. de alcohol etílico.

Se pasa esto a un embudo de separación de 500 cc. se añaden 50 cc. de hexano y se mezcla con cuidado. Se deja que el hexano salga a la superficie y se hace salir la capa inferior poniéndola en otro embudo de separación. Después se recoge el hexano en un vaso seco y tarado a 250 cc.

Se repite la extracción dos veces más usando 30 cc. de hexano cada vez y se revuelven los extractos.

Se evapora el hexano con cuidado en un plato caliente hasta tener unos 10 cc. aproximadamente, pasando después el recipiente a la estufa a 100°C. hasta completa evaporación, secando a peso constante.

Cálculos:

$$\frac{\text{Peso del aceite} \times 100}{\text{Peso de la muestra}} = \% \text{ aceite no sulfonado}$$

### Contenido de agua.

El contenido de agua se puede obtener con cierta facilidad por un secado azeotrópico usando benceno o hexano.

### Sulfonación con ácido sulfúrico 98%.

Esta primera sulfonación se efectuó según las especificaciones dichas anteriormente, 250 grs. de nonilnaftaleno con 450 grs. de ácido sulfúrico.

### Resultados obtenidos en el análisis:

#### Sustancia inorgánica como $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

Peso del precipitado obtenido	: 0.2228 grs.
Muestra	: 0.5446 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.2228 \times 46.8}{0.5446} : 19.2\%$$

#### Material no sulfonado:

Peso del aceite:	0.0123 grs.
Peso de la muestra:	0.4832 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.0123 \times 100}{0.4832} : 2.55\%$$

### Sulfonación con oleum 15%

En esta sulfonación se tomaron 200 grs. del nonilnaftaleno y 373 grs. de oleum. El proceso en su conjunto fue el descrito anteriormente.

Sin embargo el control de temperatura fue hecho con cuidado usando mezclas frigoríficas para refrigerar. Casi todo el tiempo se mantuvo la temperatura a 13° C. y al final el máximo fue 30° C.

El producto resultó con cualidades mejores y de un color más blanco lechoso y de consistencia pastosa.

### Resultados del análisis:

#### Sustancia inorgánica como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Peso del precipitado: 0.3318 grs.

Peso de la muestra: 0.5012 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.3318 \times 46.8}{0.5012} : 30.9\%$$

#### Material no sulfonado:

Peso del aceite: 0.0027 grs.

Peso de la muestra: 0.4552 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.0027 \times 100}{0.4552} : 0.59\%$$

### Conclusiones:

La sulfonación se efectúa más fácilmente que en el caso del aceite de ricino. Con el oleum es posible que haya compuestos disulfonados. En cuanto a las propiedades, son mucho más resistentes a las sales de calcio y a los ácidos inorgánicos.

### 3.—Dodeciltolueno.

El dodeciltolueno es un líquido aceitoso incoloro. Se le conoce con el nombre de Neolene 300. Con este compuesto se hicieron tres tipos de sulfonación, ya sea variando la concentración del ácido sulfúrico, y además con el ácido clorosulfónico.

#### Sulfonación.

Se tomó como base de la cantidad usada el peso molecular del compuesto es decir 260 grs. y el equivalente de ácido sulfúrico a 456 grs. 100 %.

La adición se hizo con una agitación conveniente calculando el tiempo aproximadamente de unos diez minutos para verter las tres cuartas partes del ácido. La temperatura debe de conservarse a 50° C. Después de esta alza de temperatura, empieza un descenso, debiéndose poner baño maría con el fin de mantener la temperatura indicada por espacio de hora y media en continua agitación.

### Neutralización.

Esta puede llevarse a cabo inmediatamente después añadiendo sosa cáustica a 32° B<sub>e</sub>, asegurándose de que no suba mucho la temperatura, usando hielo. La temperatura máxima debe ser de 65° C. Para facilitar la operación, pues al neutralizar toma una consistencia muy pastosa, se agregan unos 100 cc. de agua.

El pH más recomendable para el secado es 8. Debe de tomarse cierto cuidado para evitar la formación de espuma.

### Control analítico.

**Principios que rigen este análisis.**—Los sulfonados alquilaríticos no son agentes activos 100%. Contienen sales inorgánicas conocidas como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y pequeñas cantidades de aceite no sulfonado e igualmente una cierta cantidad de agua.

Estos últimos productos se analizan con cierta rapidez y el activo se obtiene por diferencia.

El agua se destila de la muestra azeotrópicamente.

El sulfato de sodio se separa del sulfonado y del aceite precipitando el sulfato, de la pasta acuosa, por medio de alcohol absoluto.

El aceite se elimina del sulfonado por extracción con hexano de la solución alcohólica.

### Procedimiento:

Se pesan 50 grs. de la muestra con 0.1 gr. de aproximación en un matraz Erlenmeyer y se añaden 150 cc. de hexano, procurando que la muestra vaya al fondo. Se conecta un tubo "Dean Stark" y un condensador. Se calienta en plato caliente por espacio de tres o cuatro horas, o hasta que el nivel de agua permanezca constante. Para muestras secas basta un tubo de 10 cc., pero para pastas se requiere uno de mayor longitud o capacidad.

Cálculos:

$$\frac{\text{cc. de Agua} \times 100}{\text{Peso de la muestra}} = \% \text{ de agua.}$$

Se pesan 1 grs de muestra con aproximación de 0.001 gr. en un vaso seco y limpio de 100 cc. Si el producto está seco se le añaden 5 cc. de agua calentada y agitando hasta obtener una pasta fuerte.

Si las muestras de por sí son pastosas, se analizan como están. Lentamente y agitando se añaden 75 cc. de alcohol absoluto, se calienta agitando para evitar que se formen burbujas que salten. Se enfría y se deja reposar por espacio de 20 a 30 minutos.

Se filtra por un papel previamente seco y tarado. Los cristales de sulfato son retenidos. Se añaden otros 25 cc. de alcohol absoluto al vaso, se calienta a ebullición y se hace pasar al coque el residuo que quedó. Se seca en la estufa por lo menos durante 30 minutos, se deja enfriar y se pesa.

**Cálculos:**

$$\frac{\text{Peso del sulfato x 100}}{\text{Peso de la muestra}} \quad \% \text{ de sulfato.}$$

El filtrado alcohólico se pasa a un embudo de separación lavando el matraz con 75 cc. de agua, la cual se añade al filtrado. Con 50 cc. de hexano se hace una extracción agitando vigorosamente y dejando reposar 30 minutos.

Se hace salir la capa inferior. El hexano se pone en un vaso de 100 cc., tarado al miligramo. Se calienta sobre plato caliente hasta que el hexano se haya evaporado, teniendo mucho cuidado, pues está cercano del punto crítico. Se deja enfriar y se pesa.

**Cálculos:**

$$\frac{\text{Peso del aceite x 100}}{\text{Peso de la muestra}} \quad \% \text{ de aceite.}$$

### **Primera sulfonación:**

En esta primera sulfonación se usó ácido sulfúrico de una concentración de 94.7%. Se tomaron 482 grs. para sulfonar los 260 grs. del Neolene 300.

El proceso seguido fue el descrito. No hubo un levantamiento de temperatura notable y por tal motivo se tuvo que calentar en baño maría y agitar durante 6 horas, dada la baja concentración del ácido.

Al neutralizar se ajustó el pH a 8, resultando un producto crema claro, de buena apariencia y calidad.

## **Análisis del producto:**

### **Cantidad de agua:**

Agua en el tubo "Dean Stark": 3.2 cc.

Peso de la muestra: 10 grs.

Aplicación de la fórmula:

$$\frac{3.2 \times 100}{10} : 32\% \text{ de agua.}$$

### **Cantidad de sulfato.**

Peso del sulfato: 0.5672 grs.

Peso de la muestra: 4.9218 grs.

Aplicación de la fórmula:

$$\frac{0.5672 \times 100}{4.9218} : 12\% \text{ de sulfato.}$$

### **Cantidad de aceite sin sulfonar:**

Peso del aceite: 0.5 grs.

Peso de la muestra: 4.9218 grs.

Aplicación de la fórmula:

$$\frac{0.5 \times 100}{4.9218} : 10.2\% \text{ de aceite.}$$

### **Cantidad de ingrediente activo:**

Se obtiene por diferencia de los resultados anteriores. El resultado obtenido:

Ingrediente activo: 45.8%.

### **Segunda Sulfonación:**

En esta segunda sulfonación deseándose hacer con ácido sulfúrico 100%, y no disponiéndose sino del ácido 94.7% y de un Oleum 65%, se quiso enriquecer el primero para obtener la concentración deseada.

### Valoración del ácido sulfúrico:

Por medio de una pipeta de Lunge se pesó una cierta cantidad de ácido:

1a. pesada	82.9983 grs
2a. pesada	68.7692 grs.
	<hr/>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.2291 grs.

Con este ácido se hizo una solución en un matraz aforado de 250 cc. De modo que por centímetro cúbico tenemos:

$$\frac{14.2291}{250} : 0.05691 \text{ grs.}$$

Se tomaron 10 cc. de este ácido y se titularon con sosa 1.0582 N., obteniendo para estos 10 cc. 10.4 de sosa.

$$10.4 \times 1.0582 : 11.00528 \text{ de sosa.}$$

Peso del ácido:

$$11.00528 \times 0.049 : 0.053925 \text{ grs.}$$

$$\% : \frac{0.0539 \times 100}{0.0569} : 94.7\%$$

### Preparación del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100%

Partimos de un ácido 94.7% y de oleum 65%  
En 100 partes de ácido hay 5.3% de agua.

$$\text{Por mol} \quad \frac{80 \times 5.3}{18} : 23.55 \text{ de SO}_2$$

En el oleum habiendo 65% de SO<sub>3</sub>, para obtener esos 23.55

$$\frac{23.55 \times 100}{65} : 36.23 \text{ de ácido}$$

Como en la sulfonación necesitamos 456 grs.

$$456 = (100 + 36.23) \times X \\ X = 456 : 136.23 = 3.34$$

Cantidad de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	×	3.34	:	334 grs.
Cantidad de oleum	36.23	×	3.34	:	123.58 grs.
					<hr/>
					457.50 grs.

### Comprobación: valoración del nuevo ácido.

Se tomaron 11.3888 gr. de ácido y se diluyeron a 250 cc. de modo que cada centímetro cúbico tiene 0.04518 grs.

La titulación se hizo con sosa 1.0686 N, usando para neutralizar 8.7 cc. de esta sosa.

$$\text{cc. N} : 8.7 \times 1.0682 : 9.2968$$

Peso correspondiente de ácido

$$9.2968 \times 0.049 : 0.04555$$

Y en por ciento:

$$\frac{0.04556 \times 100}{0.04518} : 100.8\%$$

Una vez preparado el ácido se procedió a la sulfonación siguiendo el método descrito.

### Análisis del producto.

#### Cantidad de agua.

Agua en el tubo "Dean Stark"	:	2.2 cc.
Peso de la muestra	:	10 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{2.2 \times 100}{10} : 22\% \text{ de agua.}$$

#### Cantidad de sulfato.

Peso del sulfato	:	0.5462 grs.
Peso de la muestra	:	4.9887 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.5462 \times 100}{4.9887} : 10.9\% \text{ de sulfato}$$

#### Cantidad de aceite sin sulfonar.

Peso del aceite	: 0.0165 grs.
Peso de la muestra:	: 4.9887 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.0165 \times 100}{4.9887} : 0.33\% \text{ de aceite.}$$

#### Cantidad de ingrediente activo:

Lo obtenemos por diferencia de los resultados anteriores. Este tiene alta proporción.

66.77%

#### Sulfonación con ácido clorosulfónico.

El ácido clorosulfónico es un ácido muy activo, y además su manejo requiere ciertas precauciones. Ataca con facilidad las moléculas orgánicas para formar ácidos sulfónicos y el ácido clorhídrico que se desprende.

La sulfonación, del dodeciltolueno se hizo con facilidad. El método es el descrito, solamente que en vez de ser el sulfúrico el que sulfona, es este ácido.

Hubo de cuidar la temperatura, evitando que subiera arriba de 25°C. El tiempo total de sulfonación fue hora y media, procediendo luego a la neutralización.

El producto resultante fue muy parecido al obtenido con el ácido 100% aunque un poco más claro.

#### Análisis del producto.

##### Cantidad de agua.

Agua en el tubo "Dean Stark"	: 2.8 cc.
Peso de la muestra	: 10 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{2.8 \times 100}{10} : 28\% \text{ de agua}$$

### Cantidad de sulfato.

Peso del sulfato : 0.0497 grs.  
Peso de la muestra: : 5.0112 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.0497 \times 100}{5.0112} : 0.98\% \text{ de sulfato}$$

### Cantidad de ingrediente sin sulfonar.

Peso del aceite : 0.0211 grs.  
Peso de la muestra: : 5.0112 grs.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{0.0211 \times 100}{5.0112} : 0.4\% \text{ de aceite.}$$

### Cantidad de ingrediente activo.

Obtenido por diferencia: 70.6%

### Conclusiones.

Este compuesto alquil-arílico da mucho mejores productos que el nonilnaftaleno. La sulfonación se hace más fácilmente, salvo los problemas que se presentan en la neutralización ya que toma una consistencia sumamente viscosa.

Se ha encontrado que para obviar esta dificultad es preferible preparar una cierta cantidad de sosa 32°Bé, inferior a la que se necesitará para neutralizar. El sulfonado se va virtiendo lentamente en esa sosa, asegurando desde luego una conveniente refrigeración, y cuidando que no pase del lado ácido pues se provoca una formación abundante de espuma. De esta manera se logra solventar el problema de la viscosidad. El resto de la sosa se añade para fijar el pH en 8.

En cuanto a la calidad de los productos, se mejoran notablemente con una concentración de ácido sulfónico mayor, según se puede ver en los resultados anteriores, y con un control de la temperatura conveniente.

#### 4.—Alcohol Láurico.

Como última ilustración de la esterificación de oxhidrilos fue la sulfonación de este alcohol, obteniendo así un éster externo.

El problema inicial fue el que a la temperatura ordinaria este alcohol es sólido. Para sulfatarlo fue necesario entonces fundirlo y junto con esto el control de la temperatura para evitar las carbonizaciones.

##### **Sulfatación.**

Se tomaron 25 grs. de alcohol láurico para ser sulfatados con 20 grs. de ácido clorosulfónico.

Gota a gota y en continua agitación se fue vertiendo el ácido sobre el alcohol. Momentos después se dejaba de calentar pues el mismo calor de reacción era suficiente para facilitar la operación. El desprendimiento de ácido clorhídrico fue continuo hasta que se terminó la operación. La agitación se siguió por espacio de dos horas más, viéndose obligado a calentar nuevamente para activar la reacción.

Acto continuo se procedió a la neutralización, usando para ello sosa cáustica 32.86, con el control de la temperatura, hasta fijar un pH entre 7 y 7.5.

El producto de consistencia pastosa, resultó un poco menos soluble en el agua que las anteriores y con poca resistencia a las sales de calcio y ácidos inorgánicos. Su color fue ligeramente más oscuro que los sulfonados de ricino, pero de buena apariencia.

##### **Control analítico.**

Las sustancias que impurifican el producto son desde luego el agua, las sales inorgánicas así como también el alcohol que no ha reaccionado.

El agua se determina por el método de Xilol.

La cantidad de alcoholes grasos verdaderos existente en la muestra, se hace por extracción con éter.

Los sulfatos inorgánicos se calculan precipitándolos. De una manera semejante se calculan los ácidos sulfónicos verdaderos.

La cantidad de ésteres del alcohol graso se encuentra por diferencia.

##### **Cantidad de agua.**

Por el método de xilol usando el aparato de la A. S. T. M. con un tubo semejante al de Dean Stark.

Se tomaron 10 grs. de muestra, y se destilaron a reflujo azeotrópicamente hasta que la altura del agua fuera constante.

Peso de la muestra	:	10 grs.
Cantidad de agua	:	4.8 cc.

Aplicando la fórmula:

$$\frac{4.8 \times 100}{10} : 48\% \text{ de agua.}$$

### Alcoholes grasos totales.

Se tomaron 5 grs. de muestra y se colocaron en un matraz de fondo redondo. Se disolvieron en 25 cc. de agua caliente y se le añadieron 50 cc. de HCl concentrado.

Se pusieron a hervir vigorosamente durante una hora usando perlas de vidrio para evitar la espuma, con un refrigerante de reflujo, después de esto se deja enfriar.

El contenido del matraz se pone en un embudo de separación agregando una pequeña cantidad de agua y 50 cc. de éter de petróleo. Se agita con fuerza el embudo y se deja reposar, haciendo tres extracciones como ésta usando 50 cc. de éter de petróleo cada vez y juntando todas las porciones, se secan con sulfato de sodio anhidro y se filtran.

Se pasan a un matraz tarado y se evapora el éter a peso constante, se enfría y se pesa. El resultado da los alcoholes grasos totales de la muestra. En nuestro caso obtuvimos:

3.4812 grs. de alcohol láurico.

### Acidos sulfónicos verdaderos.

Se pesan 5 grs. de muestra y se disuelven en 25 cc. de agua agregando 50 cc. de HCl concentrado. Se calienta a reflujo durante una hora.

Después de esto, se hacen tres extracciones con éter de petróleo usando cada vez 50 cc. El éter se lava con agua que contenga cloruro de sodio libre de sulfatos.

Esta solución de éter de petróleo se hierve sucesivamente con cuatro porciones de 50 cc. de alcohol etílico al 70%, a reflujo. Esto se hace después de añadir sosa en cantidad suficiente para que tome color rosa con la fenolftaleína, es decir ligeramente alcalina.

La última extracción de alcohol debe resultar incolora. La solución alcohólica se evapora con cuidado, acidificando a pH de 3.5

y después el residuo se disuelve con alcohol de 96° y se filtra. La solución se evapora y el residuo se trata con alcohol absoluto.

La nueva solución se deja reposar 24 horas, se filtra y se evapora el alcohol. El residuo lo forman los ácidos sulfónicos verdaderos.

0.1911 grs.

### Sulfatos inorgánicos.

Las soluciones acuosas obtenidas después de la extracción de los ácidos sulfónicos verdaderos, se filtran y se les agregan 300 cc. de agua. Se alcalinizan con amoníaco.

Si hubiera compuestos de aluminio o de hierro precipitan. Después se acidula con ácido clorhídrico, se calienta y con cloruro de bario se precipitan los sulfatos.

$$\begin{array}{l} \text{Expresados en SO}_3 \\ \text{Peso de BaSO}_4 \times 0.34297 \times 100 \\ \hline \text{peso de la muestra.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Peso de BaSO}_4 \quad \quad \quad : 2.6382 \text{ grs.} \\ \text{Peso de la muestra} \quad \quad : 4.9985 \text{ grs.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Aplicando la fórmula:} \\ \frac{2.6382 \times 0.34297 \times 100}{4.9985} : 18.1\% \text{ de sulfatos.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Alcohol láurico} : 3.4812 \times 100 : 5.0021 : 69.5\% \\ \text{Ac. sulfónicos verdaderos:} \\ \frac{0.1911 \times 100}{4.8859} : 3.9\% \end{array}$$

## CAPITULO VI

### RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

El estudio hecho sobre la sulfonación y la sulfatación de los compuestos orgánicos estuvo orientado de una manera particular para hacer la diferencia entre dos operaciones con sus características propias.

La primera parte, sulfonación, es una recopilación de datos sobre la forma tan variada como actualmente se puede efectuar esta reacción, ya que los productos sulfonados cada vez tienen una aplicación creciente.

Aquí se ha hecho mención sobre todo de aquellos que se aplican en la industria textil como detergentes, como humectantes, para emplasto, etc., ya que en la fábrica en que tuve la oportunidad de efectuar estas prácticas, tienen sobre todo esta especialidad, pudiendo hacer por lo tanto las comprobaciones consiguientes con respecto a los productos obtenidos.

En lo que se refiere a los compuestos sulfatados, su aplicación decrece ya que su poca resistencia a las sales de calcio tan frecuentes en el agua los hace precipitar y su efecto se ve menguado. Sin embargo como el estudio fue más bien con respecto a la parte química, observando la actuación del ácido sulfúrico y de otros agentes sulfonantes, presento unos cuantos casos sobre el mismo.

Ahora, la diferencia observada en los distintos tipos de productos, en lo que se refiere a su modo de comportarse en la presencia de ciertas sustancias, nos hace concluir que si fuesen productos de una misma especie, habría por lo menos en algunos casos en que se confundieran. Sin embargo es marcada la poca estabilidad del radical  $-\text{SO}_3\text{H}$  frente a las sales de calcio, mientras que en los productos sulfonados, es decir con el radical  $-\text{SO}_3\text{H}$ , resisten bastante más.

Es de esperarse en consecuencia que la industria de los sulfonados, vaya abriéndose paso, y con el tiempo resulte más económica,

ya que esto es uno de los factores que hace, por ejemplo que los productos sulfonados del ácido ricinoléico en particular, estén todavía en uso.

Hice un intento en el capítulo intitulado "Teorías Modernas sobre la Sulfonación y Sulfatación" en dar una interpretación electrónica sobre el mecanismo de ambas reacciones. Casi en su totalidad es original, aunque bajo la dirección de distinguidos maestros. Creo que por lo menos despierte el interés para posteriores investigaciones.

## CONCLUSIONES:

Las operaciones tanto de sulfonación como de sulfatación, están regidas por factores cuyo control determina la calidad del producto y que son:

- 1.—La concentración del agente sulfonante.
- 2.—La temperatura de régimen.
- 3.—El tiempo de contacto entre el sulfonante y el hidrocarburo en cuestión, lo cual se logra por una conveniente agitación, ya que en la mayoría de los casos no son miscibles.
- 4.—La proporción en que entra el sulfonante con respecto a la cantidad de hidrocarburos, pues es muy de tenerse en consideración que las cantidades estequiométricas, dan resultados muy mermados, a consecuencia de la formación del agua en la reacción, que diluyendo al sulfonante, le resta fuerza.

El control de estas variables son condición por lo tanto de una mayor eficiencia en la obtención de productos sulfonados y sulfatados.

En el campo de detergentes sintéticos, se puede decir que los mejores resultados se están obteniendo con los compuestos sulfonados de los hidrocarburos alquil-arílicos.

Estos compuestos además de la calidad del producto, son más fáciles de manejar y la operación se puede lograr en menos tiempo.

Aunque no se hizo mención en el transcurso de este trabajo conviene asentarlos aquí como otra razón en favor de los compuestos sulfonados de los hidrocarburos alquil-arílicos y es la facilidad que presentan al secado y por lo tanto dan un producto más comercial!

## BIBLIOGRAFIA:

- 1.—Lehnes Farber Ztg. 1902, N° 23.
- 2.—Lehnes Farber Ztg. 1902, N° 361.  
Lehnes Farber Ztg. 1903, N° 538.  
Buntrock's Zeitschr für Farben Ind. 1909, Nos. 141, 175, 201.  
Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse, 109. N° 150.
- 3.—Lehnes Farber Ztg. 1904, N° 156.
- 4.—J. Am. Chem. Soc. 1909, 31 490.
- 5.—J. Am. Chem. Soc. 1899, 22.
- 6.—Buntrock's Zeitschr, für Farben Ind. 1907. Nos. 11, 12.
- 7.—Chem. Ztg. Reps. 1907, 333.
- 8.—Zeitsch f. Farbenchemie. 1907, 169, 185.
- 9.—J. Russ Phys. Chem. 1913. 664.
- 10.—Pilat, Sereda and Szankowski,  
Petroleum, 1933 29.
- 11.—Wennstrom, H. E.  
Sulphonated Oils,  
Oils & Fat. Industry. 4,225 (1947).
- 12.—Taylor, R. C.  
U. S. Patent 2,413,199 (1946).
- 13.—Sveda, M.  
U. S. Patent 2,383,752 (1945).
- 14.—Société d'Innovations Chimiques,  
Brit. Pat. 607,204. (Aug. 26, 1948).
- 15.—Crowder, J. A.  
U. S. Patent 2,268,443 (1942).
- 16.—I. G. Farben industrie A. G.  
French patent. 443, 658 (1942).
- 17.—Datin R. C.  
U. S. Patent. 2,290,167 (1943).
- 18.—Cockerville F. O.  
U. S. Patent. 2,333,701. (1943).

- 19.—Grignard, Victor.  
Précis de Chimie Organique, p. 465.  
Masson et. Cie, Editeurs. (1942).
- 20.—Reychler, M. A.  
Bull. Soc. Chim. (3) 19,120 (1898).
- 21.—Poggi, R. and Polverini A.  
Ann. Chim. Applicata 30,284-90 (1940).
- 22.—Poggi R. and Pasquarelli A.  
Ann. Chim. Applicata 37,321-5 (1947).
- 23.—Guha P. C. and Bhattacharyya S. C.  
J. Indian Chem. Soc. 21,271-80 (1944).
- 24.—Mollering H.  
Chem. Ztg. 67,224-7 (1943).
- 25.—Detrick, S. R. and Hamilton.  
U. S. Patent. 2,392,841. (1946).
- 26.—Henke, C. O. and Schofield F. M.  
U. S. Patent 2,333,568 (1943).
- 27.—Asinger, F.  
German Patent 715,747 (1942).
- 28.—Asinger F. (to General Aniline & Film Corp.)  
U. S. Patent 2,428,733 (Oct. 7, 1947).
- 29.—Helberger, J. H.  
Reichsamt Wirtschaftsausbau, Chem. Ber.  
Prüf-Nr. 15 (PB 52013) 209-76 (1942).
- 30.—Ross, J. and Potter D. J.  
British Patent 538,407 (1941).
- 31.—Kharasch, M. S.  
U. S. Patent. 2,383,320. (1945).
- 32.—Ross, J. Potter D. J. and Yolles, S.  
U. S. Patent. 2,434,746 (Jan. 20-1946).
- 33.—Ross, J. (to Colgate Palmolive Peet Co.)  
U. S. Patent. 2,420,363. (May. 13-1947).
- 34.—Thurston, J. T.  
U.S. Patent. 2,385,314. (1945).
- 35.—Ufer H. and Ferytag A.  
German Patent 696,733 (1940).
- 36.—McIlwain H.  
J. Chem. Soc. 75-7 (1941).
- 37.—Adler E.  
Svensk Papperstidn 49,339 (1946).
- 38.—Hagglund E.  
Svensk Papperstidn 45,123-35 (1942).
- 39.—Hagglund E.  
J. Prakt Chem. 162,2-18 (1943).

- 40.—Heiwinkel, H.  
Svensk Papperstidn. 47,265-70 (1944).
- 41.—Leulier A., and Nouvel G.  
Bull. Soc. Chim. Franc. 699,700 (1947).
- 42.—Kratzl, H. K. Daubner, H. and Siegens U.  
Monatsh, 77,146-63 (1947).
- 43.—Wertz, J. H.  
U. S. Patent. 2,338,830 (1944).
- 44.—Johnson, T. B., and Sprague, J. M.  
J. Am. Chem. Soc. 58,1348 (1946).
- 45.—Suter, C. M.  
Organic Chemistry of Sulfur p. 98, New York.  
John Wiley and Sons. (1944).
- 46.—Proell, W. A. and Schoemaker, B. H.  
U. S. Patent 2,433,395 (Dec. 30-1947).
- 47.—Proell, W. A. and Shoemaker, B. H.  
Ind. Eng. Chim. 40, 1129-32 (1948).
- 48.—Hunter and Sorenson.  
J. Am. Chem. Soc. 54, 3365 (1932).
- 49.—Johnson and Douglas.  
J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939).
- 50.—Johnson.  
P. S. Patents. 2,146,740 and 2,147,346 (1939).
- 51.—Johnson.  
U. S. Patent. 2, 174,856 (1940).
- 52.—Proc. Natl. Acad. Sci.  
U. S. 25,488 (1939).
- 53.—Kirby, J. E. and Wertz, J. H.  
U. S. Patent. 2,323,714 (1943).
- 54.—Wertz J H.  
U. S. Patent. 2,318,036 (1943).
- 55.—Barrick P. L.  
U. S. Patent. 2,403,207 (1946).
- 56.—Hanford W. E.  
U. S. Patent. 2,398,426 (1946).
- 57.—Bordwell, F. G. Suter, C. M. and Webber A. J.  
J. Am. Chem. Soc. 67,827-32 (1945).
- 58.—Suter C. M.  
J. Am. Chem. Soc. 62,139 (1946).
- 59.—Suter, C. M.  
J. Am. Chem. Soc. 69,978-81 (1941).
- 60.—Suter C. M.  
J. Am. Chem. Soc. 66,1105-9 (1944).
- 61.—Thurston, J. T. (to American Cyanamide Co.)  
U. S. Patents 2,402,510 to 2,402,514 incl. (1946).

- 62.—Heath, R. L. and Piggott, H. A.  
J. Am. Chem. Soc. 1481-5 (1947).
- 63.—Heath, R. L. and Piggott, H. A. and Inap. Brit. Industries.  
Brit. Patent. 571,157 (Aug.-9-1945).
- 64.—Döring, W. E. and Weil R. A. N.  
J. Am. Chem. Soc. 69,2461-6 (1947).
- 65.—Wolter E.  
German Patent. 695,214 (1940).
- 66.—Wolter, E.  
U. S. Patent. 2,231,979 (1941).
- 67.—Wernits J. H.  
U. S. Patent. 2,240,920 (1941).
- 68.—Othmer D. F. and Leyes C. E.  
Ind. Eng. Chem. 33, 158-69 (1941).
- 69.—Maguire J. B. and Guold D. F.  
Us. Patent. 2,379,585 (1945).
- 70.—Hennion G. F.  
U. S. Patent. 2,365,638 (1944).
- 71.—Sirotkar G. V.  
J. Indian Chem. Soc. 17-443-8 (1940).
- 72.—Alexander E. R.  
J. A. Ch. Soc. 68, 969-73 (1946)
- 73.—Leiserson L. Bost R. W. and Le Baron L. R.  
Ind. Eng. Chem. 40,508-10 (1948).
- 74.—Chin-Yee H. R. and Winkler, C. A.  
Can. J. Research 26 B, 379-86 (1948).
- 75.—Hurd, C. D. and Karosch N.  
J. A. Chem. Soc. 69,2113-15 (1947).
- 76.—Lantz R.  
Bull. Soc. Chim. France (1948) 489-91.
- 77.—Lantz R.  
Teintez, 13,191-4 (1948).
- 78.—Fierz-David H. E. and Richter C.  
Helv. Chim. Acta. 28,257-74 (1945).
- 79.—Lantz R.  
Bull. Soc. Chim. 12,253-62 (1945).
- 80.—Nawaiasky, P. and Sprenger, G. E.  
U. S. Patent 2,219,748 (1941).
- 81.—Othmer, D. F. Jacobs, J. J. Jr., and Buschmann W. J.  
Ind. Eng. Chem. 35,326-9 (1943).
- 82.—Spryskov A. A.  
J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) 8,1857-63 (1938).

- 83.—Armstrong and Wyne.  
Ber. 25,226 (1892)  
32,1136, 3186 (1899).  
Ann. 361, 170 (1908).
- 84.—Suter C. M.  
U. S. Patent 2,098,114 (1937).
- 85.—Spryskov A. A.  
J. Gen. Chem. (U. SS. R.) 16, 1060-4 (1946).  
16, 2126-31 (1946).  
17, 1309-15 (1947).
- 86.—Spryskov A. A. and Ovsyankina.  
J. Gen. Chem. (U. SS. R.) 16, 1057-9 (1946).
- 87.—Lemmon Norman E.  
U. S. Patent 2,403,185 (1943).
- 88.—Lowry, Mouren, and Mc. Conkey.  
J. C. S. 3167 (1928).
- 89.—Goldschmidt.  
Ber. 23,257 (1890).
- 90.—Arndt and Martius.  
Ann. Repts. Chem. Soc. (London) 31,193 (1934).
- 91.—Madrado G. Manuel.  
Lab. Control. Quím. Méx. (1949)
- 92.—Price, C. C.  
Chem. Rev. 39,37 (1941).
- 93.—A. St. M. Standards.  
III 423, (1946).
-