

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



TESIS

OBTENCION DEL XANTATO DE LA OXIMA DE
LA CICLOHEXANONA Y EL ESTUDIO
COMPARATIVO CON EL XANTATO DEL
CICLOHEXANOL

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRIA EN: CIENCIAS

ESPECIALIDAD: QUIMICA ORGANICA

POR:

Q. I. JUAN M. CUEVAS MARTINEZ

1984

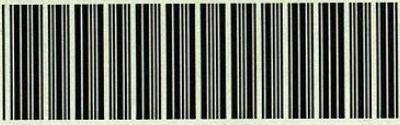
TM

Z5521

FCQ

1984

C9



1020066877

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



T E S I S

**OBTENCION DEL XANTATO DE LA OXIMA DE
LA CICLOHEXANONA Y EL ESTUDIO
COMPARATIVO CON EL XANTATO DEL
CICLOHEXANOL**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN: CIENCIAS
ESPECIALIDAD: QUIMICA ORGANICA
POR:
Q. I. JUAN M. CUEVAS MARTINEZ**

1984

TM
Z 5521
FCA
198
C9



137803

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Enero de 1984

Señor Director de la Escuela de Graduados;

Ing. Ezequiel Castillo Prieto

La Tesis elaborada por el

Q.I. Juan Manuel Cuevas Martínez

intitulada

OBTENCION DEL XANTATO DE LA OXIMA DE LA CICLOHEXANONA
Y EL ESTUDIO COMPARATIVO CON EL XANTATO DEL CICLOHEXANOL

ha sido aceptada como requisito parcial para
optar al grado académico de

MAESTRO EN CIENCIAS

especialidad QUIMICA ORGANICA

Comité Supervisor de Tesis

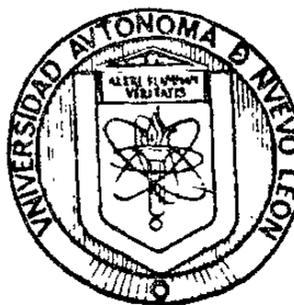
Dr. Gabriel Gojón Z.
Sinodal

Dr. Rodolfo Salinas H.
Sinodal

Dr. Juan L. Aguirre V.
Sinodal

M.C. Blanca E. Villarreal de Salinas.

Coordinador de la maestría



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

TESIS

OBTENCION DEL XANTATO DE LA OXIMA DE
LA CICLOHEXANONA Y EL ESTUDIO
COMPARATIVO CON EL XANTATO DEL
CICLOHEXANOL

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN: CIENCIAS

ESPECIALIDAD: QUIMICA ORGANICA

POR: Q.I. JUAN M. CUEVAS MTZ.

1984

CON TODO CARINO A:

MI ESPOSA MARIA ESTHELA

MIS HIJOS JUAN MANUEL

Y

ERIKA

MIS PADRES EVARISTO

Y

EVA

MIS HERMANAS DORA ELIA

ROSALINDA

ELVIA

NORMA ALICIA

A G R A D E C I M I E N T O S

EL AUTOR DESEA AGRADECER

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la ayuda económica para la realización de los estudios de maestría.

Al Dr. Gabriel Gojon Z. por el tiempo dedicado para la revisión y corrección de esta tesis.

A Q.I. Perla Elizondo de Cota y L.Q.I. Heriberto Castro Sandoval por su valiosa ayuda recibida en el desarrollo de esta tesis.

R E S U M E N

El presente estudio describe la obtención de un xantato a partir de una oxima, la cuál a su vez se deriva de la cetona correspondiente (ciclohexanona); hasta la fecha no se tiene evidencia de formación de compuestos similares.

Se establece una comparación particular entre el xantato obtenido del ciclohexanol con respecto al de la ciclohexanona-oxima. Para ello se efectúa una comparación de los espectros de ultravioleta e infrarrojo y de las curvas polarográficas tanto para el xantato como para el metal-xantato (se efectúa la reacción del xantato con ciertos iones metálicos como son Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc.), reportándose en este escrito por primera vez el valor de $pKps$ de cadmio-xantato de oxima. El xantato de la oxima mostró un máximo polarográfico que no pudo ser eliminado.

Se hicieron 40 preparaciones de los compuestos, modificando condiciones de reacción y obteniendo resultados siempre similares, evidenciados en los espectros de absorción de ultravioleta e infrarrojo.

Siendo un xantato el principal reactivo usado en flotación de minerales se experimentó con el que proviene de la oxima de la ciclohexanona, en las celdas de flotación que tiene una compañía local, obteniéndose resultados satisfactorios.

INDICE

AUTORIZACION	I
TITULO	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
INDICE	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
I.- INTRODUCCION	1
II.- FUNDAMENTO TEORICO	
1.- REACTIVOS DE FLOTACION Y SUS PROPIEDADES	4
2.- XANTATOS	19
3.- OXIMAS	35
a) CICLOHEXANONA	
b) OXIMA DE LA CICLOHEXANONA	
4.- POLAROGRAFIA	49
III.- PARTE EXPERIMENTAL	54
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION	74
V.- CONCLUSIONES	94
VI.- BIBLIOGRAFIA	96

A B R E V I A T U R A S

pkps	Función p de la constante de producto de solubilidad
nm	nanometros
U.V.	Ultravioleta
I.R.	Infrarrojo
E 1/2	Potencial de media onda
V	Voltios
g	gramos
L	Litros
% V	Porcentaje Volumen a Volumen
V mls	Volumen del reactivo expresado en mililitros
mls	mililitros
μ A	microampere
min	minuto
Sen	Sensibilidad
damp.	amortiguamiento
μ	Limites de Confiabilidad
t	student
s	desviación estandard
n	número de datos

1.- I N T R O D U C C I O N

Las sales sódicas ó potásicas de los xantatos son ampliamente usadas como un medio de separación selectiva de minerales sulfurados, - por flotación con espuma. Los xantatos son conocidos desde 1830 (1), sin embargo fueron introducidos, para la flotación de minerales, por Keller (2) en 1925. La técnica de flotación con xantatos permite el proceso económico de extraer el mineral de interés, aunque éste se encuentre en pequeñas cantidades (1 % ó menos). Estos primeros reactivos de flotación provenían de alcoholes alifáticos, de cadena lineal, de la serie C_1 a C_4 . Desde entonces numerosas teorías han sido propuestas para explicar el mecanismo de interacción de los xantatos con la superficie de los minerales sulfurados, sin embargo muchas particularidades del proceso de hidrofobización, todavía hasta la fecha son temas de discusión.

Los xantatos pueden formar una serie de productos como son entre otros, el dixantato y el ácido xántico; sin embargo ninguno de los dos fué considerado de importancia, como lo manifiestan numerosos escritos por la década de los 50' y parte de los 60' (3, 4, 5 y 6.) - Años más tarde el uso de xantatos, como colectores de minerales, fué adquiriendo importancia y se realizaron estudios acerca de como los productos de oxidación de las sales de xantatos, afectan la eficiencia en la flotación de los minerales sulfurados (3, 7, 8,). Hoy en día, los compuestos que fueron considerados sin importancia práctica (dixantatos), son objeto de profundas investigaciones (9, 10 y 11).

Desde 1925 hasta 1978 se había trabajado solamente con alcoholes-alifáticos de las más diversas estructuras, efectuando estudios en la mayor parte de los casos en las celdas de flotación y solo en algunos casos en sistemas que contenían solo ion metálico y xantato.

Los estudios en cuestión estaban relacionados con técnicas de análisis gravimétricas (12), titrimétricas (13), conductimétricas (14), potenciométricas (15 y 16) coulombimétricas, polarográficas y espectroscópicas (20, 21 y 22).

En 1978 se reporta por vez primera los compuestos de metal-aril-xantatos, derivados de CS_2 con fenoles (23), y meses después se reportan los metil-aril-xantatos (24), dando para ello datos estructurales por Espectroscopía de Rayos X.

Más recientemente los xantatos tienen uso en campos como la manufactura de celulosa, producción de polímeros, pesticidas, aditivos para máquinas que usan aceite, extinguidores, inhibidores de corrosión etc.

Considerando la utilidad de los xantatos en tantas industrias, se pensó en la formación de alguno de ellos, a partir de una oxima.

Puesto que una oxima es formada a partir de una cetona o un aldehído, el primer paso fué seleccionar el compuesto carbonílico escogiendo a la ciclohexanona, para así formar la ciclohexanona-oxima.

Las oximas (25) presentan estereoisomería debido a la rotación restringida sobre el doble enlace carbono-nitrógeno, esto da como resultado que se puedan aislar dos formas geométricas diferentes (la forma "cis" y la forma "trans") de una gran variedad de oximas, las cuáles presentan diferencias muy marcadas en ciertas propiedades como punto de fusión, reactividad, facilidad de deshidratación, etc. Estas formas aisladas pueden interconvertirse en su isómero, por acción de ácidos, calor ó radiaciones de luz ultravioleta (26). Por esta razón, se escogió a la ciclohexanona-oxima la cuál no presenta isómeros como ocurre con las oximas sustituidas o alifáticas. De esta manera solamente se espera un solo compuesto cuando sea formado el xantato de la oxima, tal como fué revelado por los cromatogramas en capa delgada.

Partiendo de lo anterior, y considerando que esto es trascendental para aquellas compañías que se dedican al beneficio de minerales, nos propusimos obtener el xantato de la oxima de la ciclohexanona y el metal-xantato de la oxima de la ciclohexanona debido a que no encontramos reportes en la literatura química acerca de compuestos similares. Estamos en la firme convicción de haberlos obtenido. Para reafirmar lo anterior, se muestran: datos espectroscópicos de ultravioleta e infrarrojo, curvas polarográficas y la similitud de valores de porcentaje de azufre teórico y experimental.

II.- FUNDAMENTO TEORICO

1.- REACTIVOS DE FLOTACION Y SUS PROPIEDADES

CLASIFICACION DE LOS REACTIVOS DE FLOTACION.

La clasificación moderna de los reactivos de flotación prevé su división, en dependencia de su papel en la flotación, en los siguientes grupos: los colectores, los espumantes, los activadores, los depresores, los reguladores del pH del medio y los floculantes.

Los colectores son un grupo grande de reactivos orgánicos, compuestos individuales o productos técnicos, bastante diversos por su composición y estructura (Fig. 1). El destino principal de los colectores o promotores, es la hidrofobización selectiva de la superficie de las partículas de ciertos minerales en la pulpa de flotación, para crear condiciones favorables a su adherencia a las burbujas de aire para su ulterior extracción en concentrados. Los colectores disminuyen la humectación de las partículas del mineral y aumentan su capacidad de adherencia a las burbujas de aire. La selectividad de la acción de los colectores puede ser controlada por la influencia de los espumantes, depresores, reguladores de pH y los activadores. Esto ya ha sido ampliamente estudiado. (27, 28, 29 y 30).

Por su tendencia a la disociación en la pulpa de flotación los co-

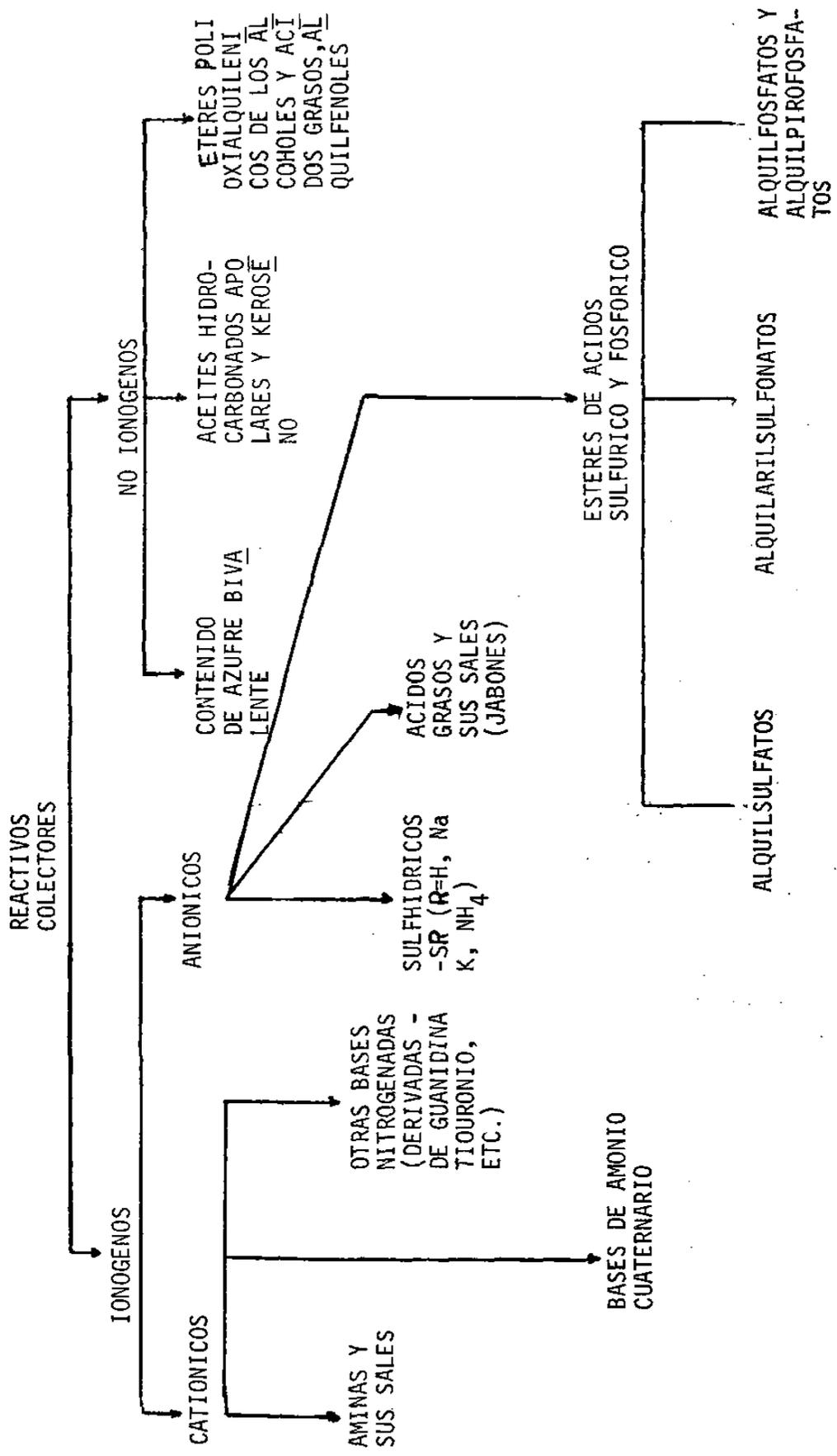


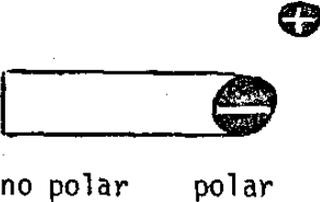
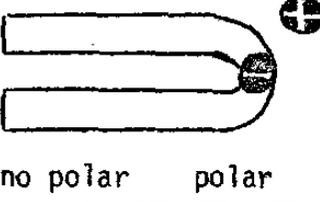
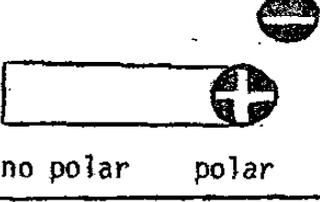
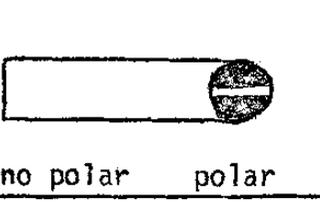
Fig. 1. Clasificación de los reactivos colectores.

lectores se clasifican en dos grandes grupos: los ionógenos, que se disocian en iones y los no ionógenos, que actúan en forma molecular. En atención a si la parte de la molécula activa en la flotación de la molécula es anión o catión, los colectores ionógenos se dividen en aniónicos y catiónicos.

Es razonable incluir en un grupo aparte las resinas, puesto que estas son de composición especial, frecuentemente mezclas de sustancias orgánicas de diversas estructuras (tanto ionógenas, como no ionógenas)

Un colector es aniónico si la parte que imparte repelencia al agua a la superficie del mineral presenta carga negativa; si, por lo contrario, esta parte del colector está cargada positivamente, el colector es catiónico. Las estructuras típicas de los colectores se pueden ver en la Fig. 2. Los colectores efectivos son generalmente heteropolares, lo que quiere decir que una parte del ion es polar o humectante y la otra parte es no polar o similar en naturaleza a un hidrocarburo. Los colectores son capaces de adherirse a la superficie de los minerales con la parte no-polar hacia afuera para impartir repelencia al agua, bien sea mediante una reacción química con la superficie del mineral o por adsorción sobre la superficie mineral para cierta clase de minerales. Así por ejemplo, los colectores de minerales sulfurosos tienen una parte polar compuesta de un grupo sulfhídrico mientras que la parte polar de un espumantes es generalmente un grupo oxhidrilo.

Los colectores son adsorbidos o recogidos por la superficie de un mineral con el lado no-polar o hidrocarburo de la molécula o ion hacia afuera para proporcionar una capa repelente al agua; este fenómeno puede verse en la Fig. 3.

XANTATO (ANIONICO)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R-O-C-S}^- \\ \text{no polar} \quad \text{polar} \end{array} \quad \text{K}^+$	
DITIOFOSFATOS (ANIONICO)	$\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \text{S}^- \\ \text{R-O} \quad \text{K}^+ \\ \text{no polar} \quad \text{polar} \end{array}$	
ACETATO GRASO AMINADO (CATIONICO)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R-NH}^+ \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \text{AcO}^-$	
ACIDO GRASO (ANIONICO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R-C-OH} \\ \text{no polar} \quad \text{polar} \end{array}$	

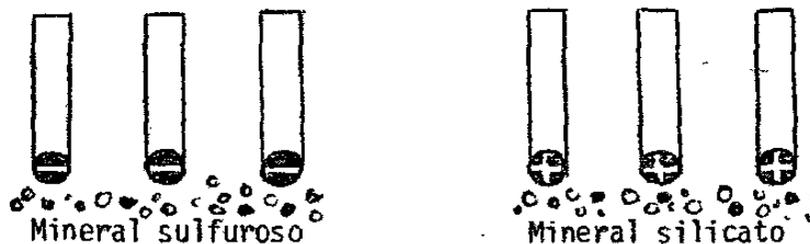


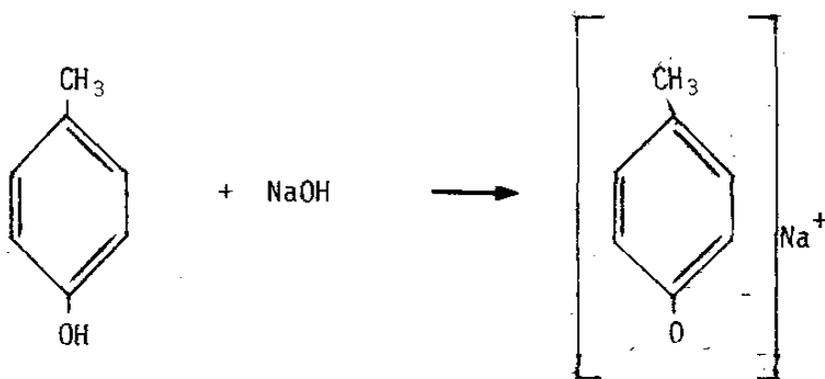
FIGURA 2. (Superior) Estructuras típicas de colectores.

FIGURA 3. (Inferior) Fenómeno de adsorción de un colector con un mineral.

Los agentes espumantes son sustancias ténsoactivas heteropolares- que pueden adsorberse en la superficie de separación agua-aire.

En la fase líquida de la pulpa de flotación su acción eleva la re sistencia mecánica de las burbujas de aire, favorece su conservación en estado disperso, aumentando de esta forma la superficie de adhe - rencia de las partículas de mineral flotante y la estabilidad de la- espuma de flotación.

La eficacia del empleo de algunos agentes espumantes depende en - gran parte del pH de la pulpa. Su capacidad para la formación de la espuma es máxima cuando el reactivo se halla en forma molecular. - Por ejemplo, los fenoles en medios muy alcalinos se convierten en fe - nolatos, los que poseen en forma iónica un poder espumante ínfimo.



Según la eficacia de acción de los espumantes en diversos valores del pH de la pulpa (Fig. 4), éstos se dividen en básicos, los que poseen una propiedad espumígena máxima en pulpas alcalinas; ácidos, los que disminuyen sus propiedades espumígenas a medida de que se incrementa la alcalinidad de la pulpa; y los neutros, cuyo empleo en la flotación no depende prácticamente del pH de la pulpa.

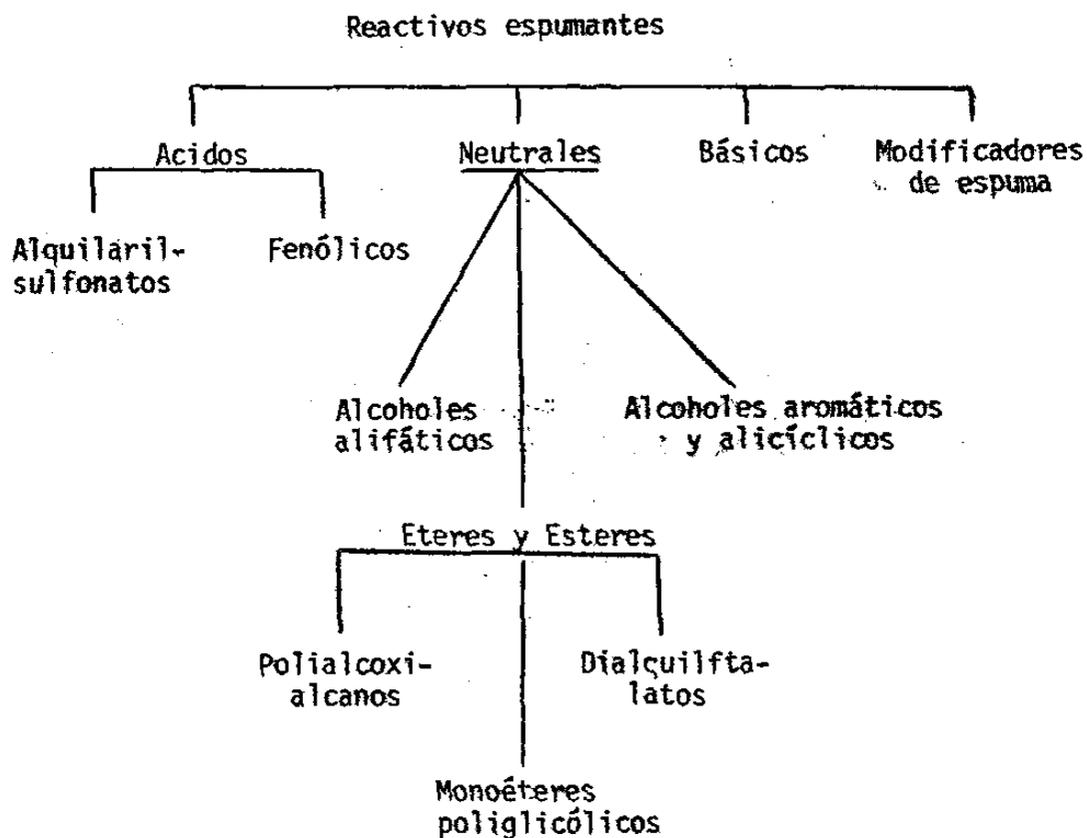


Fig. 4 Clasificación de los reactivos espumantes

A los espumantes ácidos pertenecen los reactivos fenólicos (creosol, xilenol, aceites de madera que contienen fenol y otros) y los -

alquilarilsulfonatos (detergentes y azolatos). Puesto que la flotación de los minerales se efectúa generalmente en las pulpas alcalinas, en la práctica de enriquecimiento los agentes espumantes ácidos se conocen como débiles, pero en su mayoría son reactivos bastante selectivos.

A los agentes espumantes principales pertenecen las bases de piridina, que poseen una elevada propiedad espumígena en medios muy alcalinos.

El grupo más importante de agentes espumantes por su número e importancia es el de reactivos neutros. Es razonable subdividirlos en tres grupos: los reactivos que contienen alcoholes aromáticos y alifáticos; reactivos que contienen alcoholes alifáticos y los que contienen sustancias con enlaces etereos.

Al primer grupo de reactivos corresponden las sustancias que contienen terpineol, las que se hallan en diversos aceites de madera, y algunos espumantes sintéticos del tipo de ciclohexanol, dimetilfenilcarbinol, terpineol sintético (aceite de terpinoleno) y otros.

En el segundo grupo entran sustancias individuales ó mezclas de alcoholes, que se obtiene como productos secundarios durante el procesamiento de diversos compuestos químicos, o como resultado de una producción especialmente organizada.

A causa de sus propiedades especiales - una composición relativa - mente estable, altas propiedades espumígenas y una débil capacidad de colección, - los espumantes alcohólicos de año en año adquieren en la práctica de la flotación cada vez mayor importancia.

A los reactivos que contienen sustancias con enlaces éteres corresponden los monoéteres de polipropilenglicoles, polialcoxialcanos y - dialquiltalatos.

Los monoéteres de los poliglicoles son conocidos en la práctica - mundial de flotación desde el año 1952. Se caracterizan por altas - propiedades espumígenas y baja capacidad de colección, una considerable solubilidad en agua y prácticamente una composición química constante.

A los agentes espumantes que funcionan en la flotación como modificadores de espuma, se recomienda incluirlos en el cuarto grupo. Son aquellos reactivos que generalmente se emplean para impedir la extinción de la espuma, la variación de su estabilidad y estructura.

Se puede incluir en ellos los alquilsulfatos, los que poseen tanto propiedades colectoras como espumígenas y los reactivos pertenecientes a los detergentes.

Los reactivos activadores, depresores y reguladores del pH del me-

Se reúnen frecuentemente en un grupo: modificadores o reguladores de flotación.

A los reactivos reguladores es posible dividirlos en dos grupos: inorgánicos y orgánicos (fig. 5).

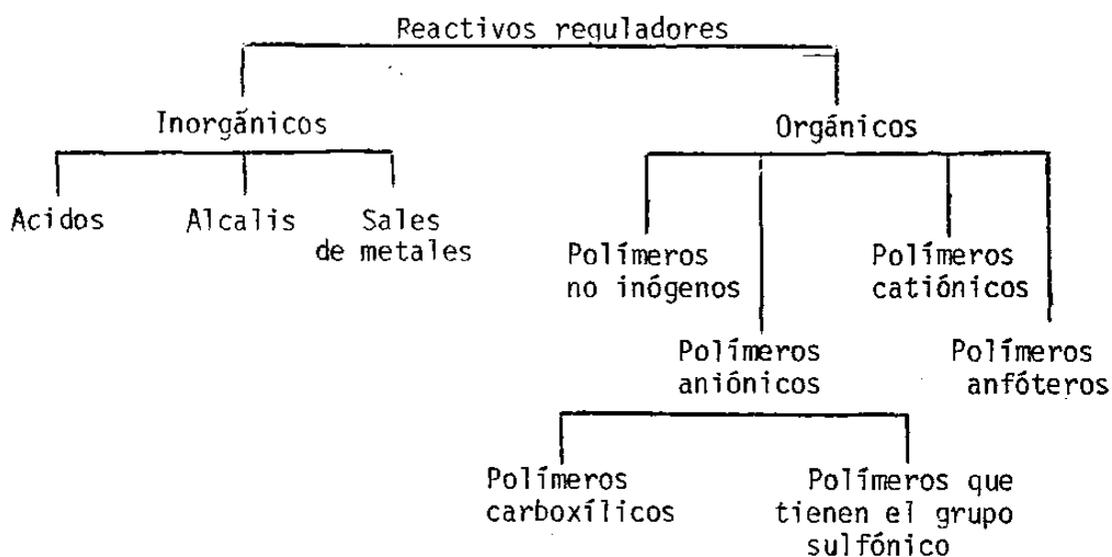
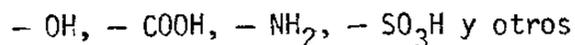


Fig. 5. Clasificación de los reactivos reguladores

Los reguladores inorgánicos a su vez se subdividen en ácidos, álcalis y sales de metales.

A las sustancias orgánicas de acción depresora corresponden aquellas que tienen en su composición grupos funcionales hidrofílicos, tales como:



Teniendo en cuenta las particularidades de los grupos polares, los que ejercen una influencia considerable en las propiedades de adherencia de los depresores de alto peso molecular en los minerales, S.I. - Gorlovski propone (105) subdividirlos en cuatro grupos:

- 1) los polímeros no ionógenos, o sea, compuestos de alto peso molecular que contienen gran número de los grupos funcionales hidrofílicos no ionógenos $-OH$, $-CONH_2$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OCOCH_3$ y otros;
- 2) los polímeros aniónicos, a los cuales corresponden los compuestos que contienen grupos aniónicos: $-COOH$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ y otros;
- 3) los polímeros catiónicos, o sea, compuestos que contienen grupos catiónicos: $-NH_2$, $=NH$;
- 4) los polímeros anfóteros, a los cuales corresponden los compuestos que contienen simultáneamente tanto grupos catiónicos, como aniónicos.

Los compuestos de los grupos 2o, 3o y 4o pueden contener también - grupos polares no ionógenos hidrofílicos.

A los depresores no ionógenos pertenecen el almidón, la dextrina, - tanino, la arabinogalactana, pulpa de natata, como también hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y alcohol polivinílico.

A los depresores aniónicos pertenecen carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, sulfato de celulosa, etansulfonato de celulosa, con -

centrado de lejías sulfíticas residuales, poliacrilatos, etc.

El grupo de polímeros catiónicos es representado por polivinilpiridinas, resinas de urea-formaldehído, de urea-melamina-formaldehído, etc. Los depresores de alto peso molecular anfótenos (caseína, gluten y otras sustancias albuminosas), prácticamente no se utilizan en la flotación.

Los polímeros organosilícicos líquidos pueden considerarse como miembros de otro grupo de reactivos modificadores; se utilizan en los procesos de deshidratación.

El cuarto grupo de reactivos de flotación son los floculantes: sustancias de alto peso molecular sintéticas o naturales que favorecen la floculación de partículas minerales en suspensiones acuosas (fig. 6).

Fundamentalmente los floculantes se emplean para acelerar el espesado de los concentrados, productos intermedios y colas. En una serie de casos, ellos se aprovechan como reguladores de flotación.

En atención a su estructura y origen es posible dividirlos en cuatro grupos: compuestos inorgánicos, sustancias surfactivas de peso molecular bajo y medio, sustancias de alto peso molecular naturales y floculantes sintéticos.

Los electrólitos inorgánicos pueden realizar la función de coagu -

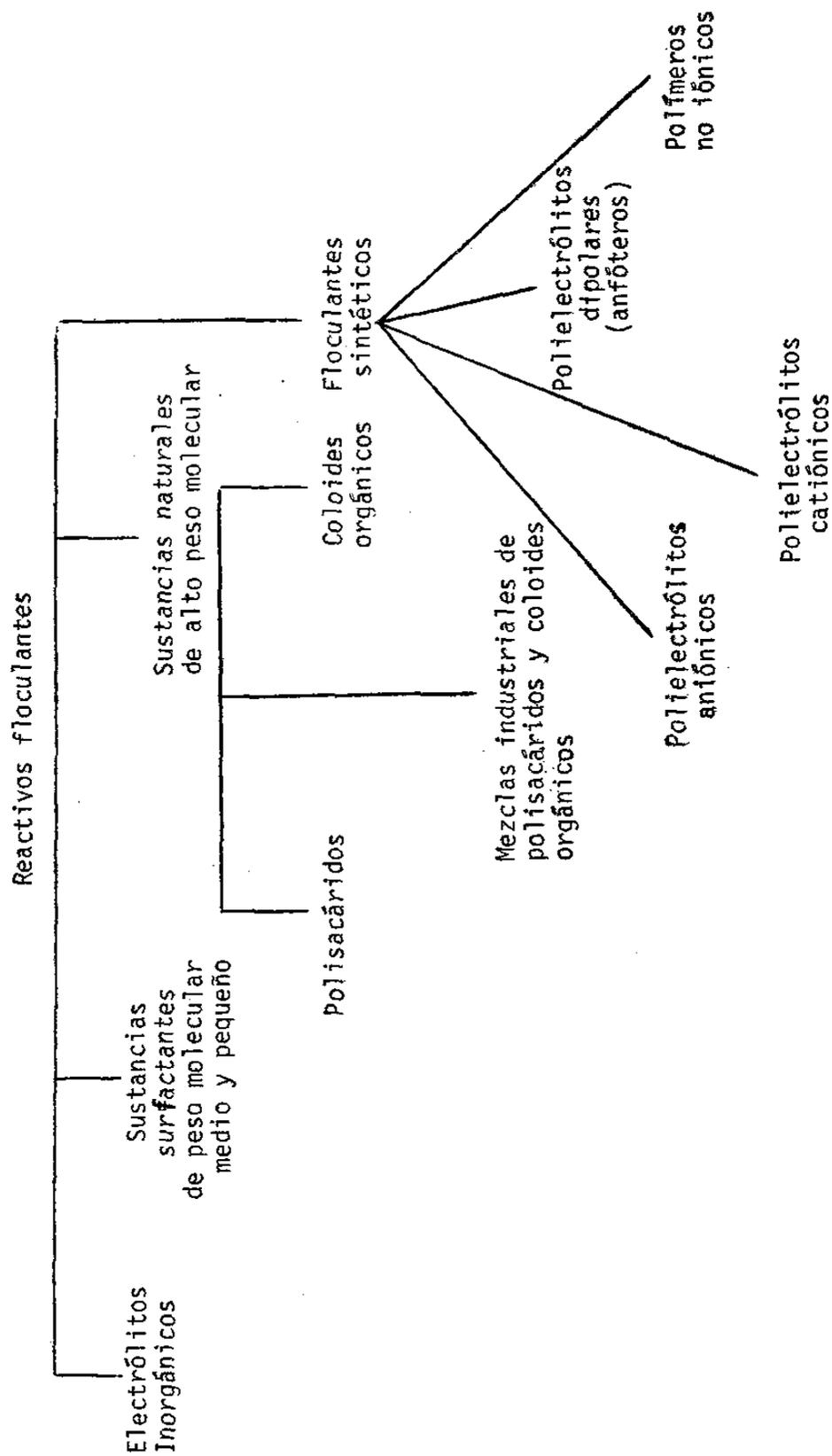


FIG. 6. Clasificación de los reactivos floculantes acuoso del xantogenato butílico (C = 50 mg/l)

lantes de suspensiones. En las plantas de enriquecimiento se emplean con frecuencia para estos fines cal hidratada, ácidos sulfúrico y clorhídrico, hidróxido de sodio, alumbres, cloruro sódico, sulfatos de metales, yeso, etc. Para la coagulación de sustancias sólidas en el tratamiento de aguas se usa con frecuencia sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfato ferroso y sulfato férrico.

Las sustancias surfactivas de bajo y medio peso molecular contribuyen a la disminución de la estabilidad de las suspensiones, provocando su floculación como consecuencia de la adherencia orientada de las moléculas de estas sustancias en las superficies de las partículas minerales al elevarse su hidrofobia.

Las sustancias naturales de alto peso molecular que se utilizan en los procesos de deshidratación se subdividen en tres grupos: polipolisacáridos (almidón, dextrina y otros), los que actúan más eficazmente en pulpas neutras y débilmente alcalinas; coloides orgánicos (colas, gelatina, albúmina, caseína y otros), los que poseen altas propiedades de floculación en medios ácidos; y mezclas técnicas de sustancias, las que pertenecen a los dos primeros grupos; pulpa de patatas, etc.

Durante los últimos tiempos han obtenido una amplia difusión en las fábricas de enriquecimiento los reactivos floculantes sintéticos, que son principalmente sustancias de alto peso molecular.

La variedad y el volumen de utilización de estos reactivos crece ininterrumpidamente en la metalurgia de metales no ferrosos, lo que está relacionado con el rápido desarrollo de la industria química.

La mayoría de los floculantes sintéticos son polímeros lineales hidrosolubles, con un peso molecular desde 10 000 hasta unos cuantos millones. Estos pueden ser polielectrólitos y no electrólitos. Y es posible clasificarlos de la siguiente manera:

Los polielectrólitos aniónicos al disociarse en agua dan un anión tipo polímero orgánico complejo y cationes simples (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , etc.). A este tipo corresponden, por ejemplo, el poliacrilato de sodio, copolímeros, sales derivadas de anhídrido maleico, copolímeros saponificados de acetato de vinilo y los ácidos acrílico o metacrílico, alcohol polivinílico sulfonado, carboximetilcelulosa y otros.

Los polielectrólitos catiónicos durante la disociación forman el catione tipo polímero orgánico y el anión simple (Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , etc.). Como ejemplo de electrólitos catiónicos poliméricos pueden citarse el acetato de polidimetilaminometilmetacrilato, el cloruro de poli(alquil-2-metil-5-vinilpiridina), resinas a base de piperidina, hexametildiamina y otros.

Polielectrólitos dipolares (anfóteros). A ellos pertenecen sustancias que poseen simultáneamente en la molécula grupos funcionales catiónicos y aniónicos, por ejemplo, el carboxílico y el amínico. De e

Jemplo de tales compuestos sirve el maleato de poli(2-dimetilaminoetilo monosustituido), proteínas y otros.

Los polímeros no iónicos. Son el alcohol polivinílico, almidón, - polímero de óxido de etileno y otros.

Se utiliza ampliamente el floculante poliacrilamida, y como regla, está parcialmente hidrolizado conteniendo de 5 a 30 por ciento molar de grupos carboxilos, $-\text{COOH}$. Al disociarse se crea el anión polimérico y, por ello, la poliacrilamida hidrolizada debe ser incluida entre los polielectrólitos aniónicos.

2.- X A N T A T O S

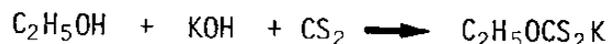
El término Xantato deriva del griego, XANTHOS, que significa -- amarillo, ya que estas sales son por lo general de ese color:

Las propiedades generales de los Xantatos se pueden resumir en el siguiente cuadro:

Propiedades	COLOR	- De amarillo hasta anaranjado.
	TEXTURA	- Granular.
	OLOR	- Característico, debido a la -- existencia de una ínfima cant <u>i</u> dad de mercaptanos.
	SOLUBILIDAD	- Muy solubles en agua.

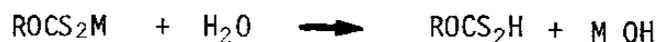
Los xantatos comerciales son sales de sodio o potasio del ácido xántico y se forman por la reacción del bisulfuro de carbono, un álcali y un alcohol (siendo fabricados a partir de una amplia gama de ellos). Es el alcohol usado el que determina las propiedades -- colectoras del xantato: los de cadenas largas, como el butílico y - el amílico, son generalmente colectores más poderosos que el etílico . Los xantatos que provienen de alcoholes que contienen más de 6 átomos de carbono en general no son tan efectivos como los que -- provienen de alcoholes que contienen de 2 a 6 átomos de carbono.

La reacción de formación del xantato a partir de un alcohol, -- por ejemplo el etanol es:



El producto es llamado Etil-Xantato de potasio. En otros métodos para obtener estos mismos productos se sustituye el KOH por -- Na, K o NaOH.

Las disoluciones acuosas de los xantatos se hidrolizan formando los ácidos xantogénicos, donde M es Na^+ o K^+ .



El ácido xantogénico puede descomponerse espontáneamente formando el alcohol de partida y bisulfuro de carbono.

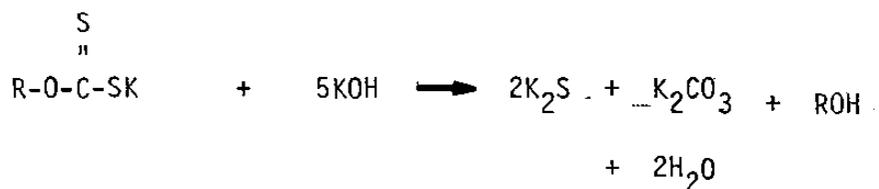
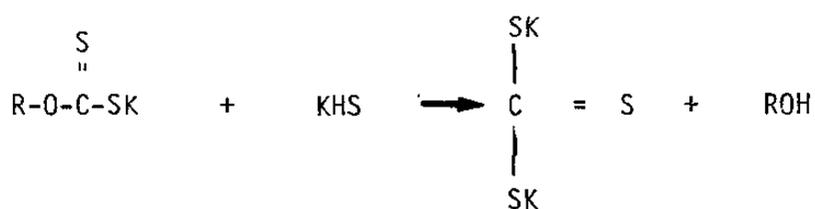
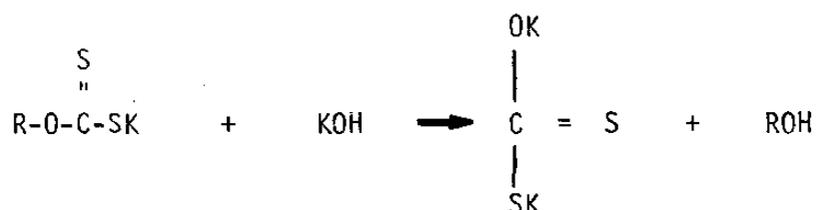


En solución acuosa la hidrólisis de los xantatos aumenta con -- la reducción del pH del medio, la elevación de la temperatura y la disminución de la concentración. Se ha investigado por P.I. Jomi-- lev que la velocidad de la descomposición de la disolución acuosa -- del butilxantato potásico, con la elevación de la temperatura de 10 a 40°C, aumenta 30 veces. (106)

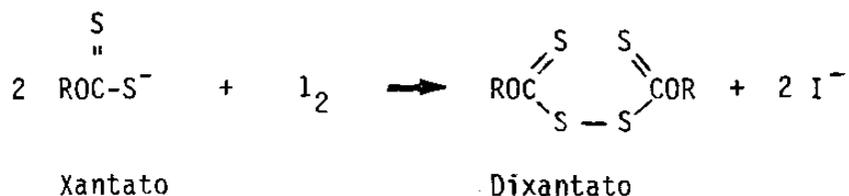
En medios ácidos la velocidad de descomposición de los xanta--

tos depende también de la longitud del radical hidrocarbonado. De este modo, en la disolución de ácido clorhídrico 0.1F ocurre la descomposición completa del etilxantato potásico en 5-10 minutos, y la de propilxantato, en 20-30 minutos.

Las soluciones acuosas de xantatos en medios alcalinos son bastante estables, pudiendo durar varios días sin aparente descomposición; sin embargo, al ser excesivo el álcali, los xantatos se descomponen creando una serie de productos:



Los xantatos tienen la propiedad de ser agentes reductores, de manera que pueden ser fácilmente oxidados por aire, yodo, persulfato, etc. (8 y 31) de acuerdo a la siguiente reacción:



Otros compuestos son obtenidos también cuando el xantato es expuesto a la atmósfera; éste es parcialmente oxidado para obtener en solución acuosa otros iones reductores, tales como tiosulfato, sulfito y sulfuro.

FABRICACION.

Existen diferentes compañías que se dedican a la fabricación industrial de xantatos, usando para ello la reacción de combinación de álcali con una cantidad equimolecular de alcohol y bisulfuro de carbono.

El rendimiento del xantato butílico de potasio, por ejemplo, es de 83-86% del teórico, obteniéndose el 70-72% como producto cristalino, y la cantidad restante queda en la solución madre, de la cual se puede recuperar. El rendimiento de cristales del etilxantato de potasio resulta del 63%. Y se obtiene un 13% adicional de las aguas madres.

Los productos cristalinos sin secar contienen hasta el 15% de humedad, lo que reduce la estabilidad de los xantatos durante el almacenamiento.

Los xantatos purificados no contienen más de 1% de humedad y -- sustancias volátiles (27); sin embargo otros estudios (32) muestran que los xantatos contienen algo más de humedad como puede verse en la tabla I.

La URSS (al igual que muchos otros países) ha desarrollado -- (Ver tabla II) un método continuo para la producción de isopropilxantato de potasio. Acorde a este método, la solución hidroalcohólica del álcali que contiene 1 mol de alcali por 4 moles del alcohol y-bisulfuro de carbono, se transmite continuamente al reactor para el mezclado.

TABLA I. Análisis de humedad de Xantatos

Estructura	Titulación
$\text{ROCS}_2\text{K (Na)}$	Fischer (% H_2O)
K-metílico	2.4
K-etílico	4.8
Na-etílico	9.8
K-n-propílico	0.5
Na-n-propílico	2.6
K-isopropílico	2.1
K-n-butílico	4.1
K-sec-butílico	5.9
K-isoamílico	4.2
K-ciclohexílico	5.7

TABLA II. Características de los xantatos de potasio fabricados en Srednieulisk. U.R.S.S.

INDICE	ETILICO	BUTILICO	AMILICO	ISOAMILICO	ISOPROP.
Actividad (contenido de sustancias básicas anhidras)	83	85	85	85	82
Contenido de humedad y sustancias volátiles, %.	6	6	6	6	14
Contenido de sulfuro de potasio y tiocarbonato de potasio, %, no mas de	0.4	0.4	4	4	vestig.
Contenido de hidróxido de potasio libre, % no mas de	vestigios	vestigios	0.1	0.1	vestig.

TOXICIDAD.

Los xantatos son tóxicos. La concentración límite admitida de xantato en las aguas residuales es de 0.01 ppm.

USOS.

Desde el descubrimiento del xantato de celulosa en 1892, por -- Cross y Brevan, y la aplicación comercial de este compuesto en 1900 - en el proceso de viscosa Rayón aparte de otros compuestos simila- - res, y hasta nuestros días, los xantatos (de una diversidad de com- - puestos) han sido de gran utilidad para una serie de industrias.

El uso primordial de los xantatos de metales alcalinos, es el - de colectores de flotación de metales sulfurados. Los xantatos tam- - bién se usan en la industria del celofán y del rayón, estos compues- - tos tienen otros usos a menor escala, entre otros se pueden citar: - en la vulcanización de hules, como herbicida, lubricantes, fungici-- - das, aditivos y en procesos analíticos (38, 39, 40 y 41);

MECANISMO DE ACCION DE LOS COLECTORES SULFHIDRICOS.

El conocimiento del mecanismo de acción de los reactivos de -- flotación es necesario para su utilización práctica y, sobre todo, - para elegir las condiciones óptimas de su empleo...

Al estudio del mecanismo de interacción de los colectores - -- sulfhídricos que tiene más importancia en la industria de los xanta - tos, con la superficie de los minerales sulfurados ha sido dedicado un considerable número de investigaciones, pero a pesar de ello mu- - chos detalles y particularidades del proceso de hidrofobización se

discuten hasta hoy en día.

Sin hacer referencia a los primeros estudios en la teoría de acción de los xantatos, los que reflejan concepciones ya caducas -- acerca del papel decisivo e incluso único en la hidrofobización de la superficie mineral de los iones del colector (la formación de sales de difícil solubilidad del anión del colector y el catión de la red del mineral con la orientación de los grupos no polares de iones del colector hacia la fase líquida perpendicularmente a la superficie sólida), las concepciones modernas del mecanismo de formación de la capa de sorción son las siguientes:

- 1.- La adherencia de los colectores aniónicos sulfhídricos a la superficie de los minerales sulfurosos no ferrosos pesados es consecuencia de la reacción química de los iones del xantato con las películas oxidadas de la superficie del mineral, debido a la cual se forman xantatos de metales pesados, los que hidrofobizan la superficie. Pero si por alguna causa ocurre la oxidación del xantato en el volumen de la pulpa, entonces como resultado de la reacción del dixantato formado con la superficie sulfurosa, en esta vuelve a crearse la capa químicamente fijada del xantato del metal pesado.
- 2.- La hidrofobización de la superficie de los sulfuros se considera como resultado de la oxidación del colector sulfhídrico con oxígeno en la superficie del mineral, que desempeña en es

te caso el papel de catalizador. El componente principal de hidrofobización es el dixantato, aunque los investigadores registran el transcurso paralelo de las reacciones de formación de sales del tipo de xantatos de metales pesados.

- 3.- Excluyendo la galena, la propiedad de sorción de los minerales sulfurados es determinada por su acción oxidante en relación al xantato y por la capacidad del catión de la red cristalina del sulfuro de formar un enlace químico estable con el anión del colector. La acción oxidante de los sulfuros respecto a los iones xantato, se reduce en medio fuertemente alcalino. La adherencia del xantato en la superficie de los sulfuros ocurre en tres formas: el recubrimiento molecular en forma de dixantato, la sorción física de los iones xantato bajo la acción de las fuerzas de atracción electrostáticas y la forma quimiadsorbida en forma de sulfuro-xantato.
- 4.- Partiendo de la heterogeneidad electroquímica de la superficie mineral, la que se compone de un conjunto de sectores con diversos potenciales electroquímicos y suponiendo que los aniones xantato pueden concentrarse sólo cerca de los sectores con un valor negativo menor del potencial electroquímico de la superficie, la etapa inicial de la hidrofobización de los sulfuros con el xantato, se considera como un proceso de adherencia de los aniones de xantato, en los sectores que tienen, al introducirse oxígeno en la pulpa, el valor mínimo

del potencial negativo. A cuenta de la absorción por el oxígeno de los electrones de la superficie de los sulfuros, tiene lugar la reducción de la carga negativa total de la superficie del mineral, en la cual aparece sectores neutrales. La superficie de la partícula del sulfuro adquiere la propiedad de absorber el electrón del ión xantato y formar un enlace -- de adsorción estable. Se considera que el dixantato que se halla en la superficie de los sulfuros, tiene origen electroquímico: los aniones xantato al penetrar en el sector electroquímicamente heterogéneo de la superficie del mineral, son dependientes de la acción del gradiente del potencial eléctrico y se desplazan al sector de las partes con mayor carga positiva, donde con potenciales suficientemente elevados es posible el transcurso de los procesos de oxidación-reducción --

I.N. Plaskin, R.Sh. Saféev, V.A. Chanturial (107). En su --

esencia esta hipótesis intenta explicar el mecanismo de la ca
tálisis

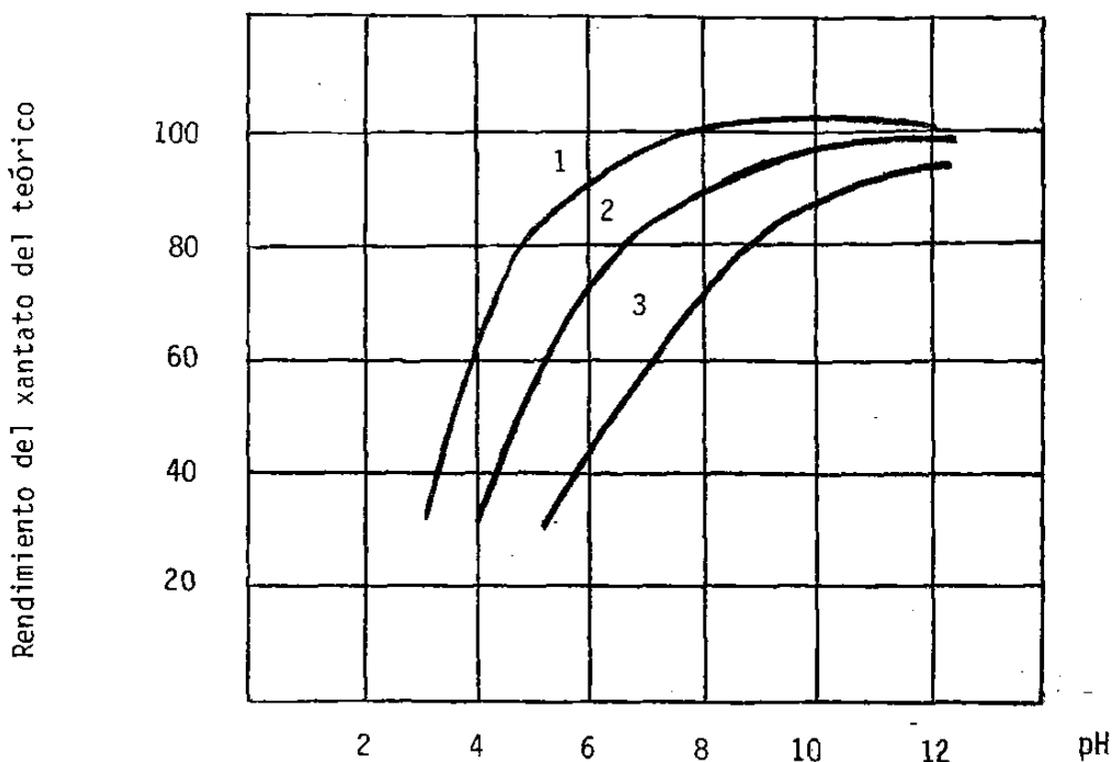
- 5.- Se traza una analogía entre la interacción del colector con los cationes de los metales en la solución y en la red cristalina del mineral, o sea, se supone que la sorción del colector en la superficie del mineral está supeditada a las mismas leyes que la formación de complejos en las soluciones. En -- particular, los xantatos contienen el grupo $-CS_2^- K^+$ que posee gran afinidad química por el grupo de cationes, que precipitan en forma de sulfuros, o sea para los cationes cobre,

zinc, plomo, hierro, níquel, cobalto y bismuto. De acuerdo con esta hipótesis, la adherencia de los colectores en la superficie mineral, se considera como un proceso de formación de complejos entre los átomos donadores del colector y el metal de la red cristalina (formación de quelatos). El compuesto completo superficial formado es el que asegura la hidrofobia del mineral.

Cualquier teoría está destinada si no a prever los resultados de los ensayos, por lo menos, a hallar una explicación para ellos. Toda la diversidad de las hipótesis anteriormente analizadas del mecanismo de hidrofobización de los sulfuros con los xantatos, que no abordan el detalle del propio proceso y con frecuencia no permiten explicar los resultados de la práctica, es posible dividirlos convencionalmente en dos grupos: las hipótesis que atribuyen primordialmente la interacción de los iones del colector con los iones de la red cristalina del mineral a fenómenos químicos (reacción de oxidación-reducción, reacciones de sustitución, reacciones de formación de complejos) y las que dan preferencia a los procesos catalíticos y que consideran los sulfuros como catalizadores de las reacciones de oxidación del colector por el oxígeno. Una gran cantidad de variantes de algunas hipótesis se explican, ante todo, por la insignificante cantidad de datos experimentales y en una serie de casos por su carencia completa.

REACCIONES DE LOS XANTATOS CON LOS CATIONES DE METALES PESADOS.

En ausencia de iones de metales pesados las soluciones acuosas de xantato con pH mayor que 6 son estables. Ver la siguiente gráfica.



En esta gráfica se observa la influencia del pH en la estabilidad de soluciones acuosas del xantato butílico de potasio (conc. 50 mg/L), (1) ausencia de iones de metales pesados, (2) en presencia de iones hierro III, (3) en presencia de iones zinc.

La concentración del colector en la solución determinada con espectroscopía UV, no varía durante largo tiempo (el máximo de absorción de la luz se encuentra en la región de 302 nm). Enseguida se -

verán algunas reacciones para el xantato butílico de potasio.

Se supone que el hierro forma con el xantato de potasio dos compuestos cuando la solución del xantato se mezcla con la de una sal de hierro (III), se forma un precipitado de color castaño oscuro (casi negro), considerándose que es el xantato de hierro III, aunque su estudio detallado no ha sido descrito. El xantato de hierro II tiene una solubilidad elevada en el agua y no se ha publicado su obtención en forma sólida. Se supone que éste se oxida y se transforma en xantato de hierro III. La reacción del xantato con iones cadmio o zinc no va acompañada de la formación de dixantato (entre los límites de pH 4-12, en los extractos de CCl_4 no se descubre el dixantato). A pH 3.5 se forma el ácido xantogénico (se determina por la extracción de la fase acuosa con CCl_4 con posterior medición fotométrica), a un pH 6-8 ocurre la reacción de sustitución y se forma una sustancia cuyo máximo de absorción en CCl_4 se encuentra a 305 nm; a un pH 10 el xantato queda invariable en la solución.

Presenta un interés especial la interacción del xantato con los iones cobre. De acuerdo a datos bibliográficos, cuando el xantato se combina con una sal de cobre (II) se forma inicialmente el xantato de cobre (II) de color castaño oscuro, pero es un producto inestable y pasa rápidamente a xantato de cobre (I) de color amarillo y simultáneamente se forma el dixantato.

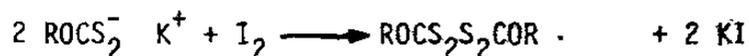


Extrayendo luego el dixantato con benceno, éter o CCl_4 es posible obtener el xantato de cobre puro.

DIXANTATOS DIALQUÍLICOS.

La síntesis de los dixantatos dialquílicos se realiza por la oxidación de los xantatos de los metales alcalinos con diversos oxidantes: yodo, nitrito sódico, persulfato de amonio y otros.

La reacción transcurre de esta forma:



La oxidación se efectúa a bajas temperaturas en solución acuosa, lo que permite utilizar para este propósito los xantatos sin transformarlos en partículas sólidas, los dixantatos dialquílicos son líquidos aceitosos (algunos de ellos en estado químico puro son sustancias sólidas de fusión fácil) de color amarillo-castaño prácticamente insolubles en agua, con un débil olor particular a compuestos sulfurosos. Tienen una volatilidad muy baja, se destilan sin descompo-

sición sólo al alto vacío, son químicamente estables a los medios alcalinos y especialmente a los ácidos y no reaccionan directamente con los iones de metales pesados.

Al hacer contacto con la piel, los dixantatos dialquílicos provocan dermatitis.

3.- O X I M A S

A.- CICLOHEXANONA

CARACTERISTICAS GENERALES.

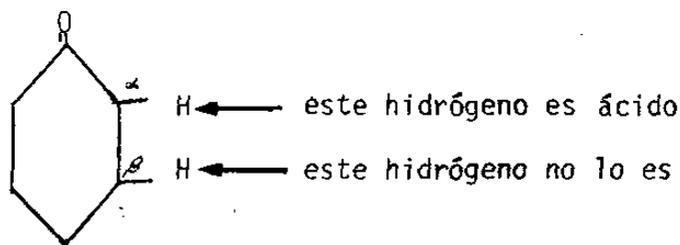
El grupo carbonilo, $>C=O$, es uno de los grupos funcionales mas importantes de la Química Orgánica. Entre los compuestos carbonílicos se incluyen aldehídos (compuestos en los cuales el grupo carbonilo está enlazado al carbono y al hidrógeno), cetonas (aquellos donde el grupo carbonilo está enlazado a dos átomos de carbono), y otros compuestos en los cuales el grupo carbonilo está unido a un átomo de oxígeno (ácidos, ésteres, anhídridos), a un nitrógeno (amidas), y a los halógenos (haluros de acilo).

ACIDEZ DEL HIDROGENO- α EN LOS COMPUESTOS CARBONILICOS.

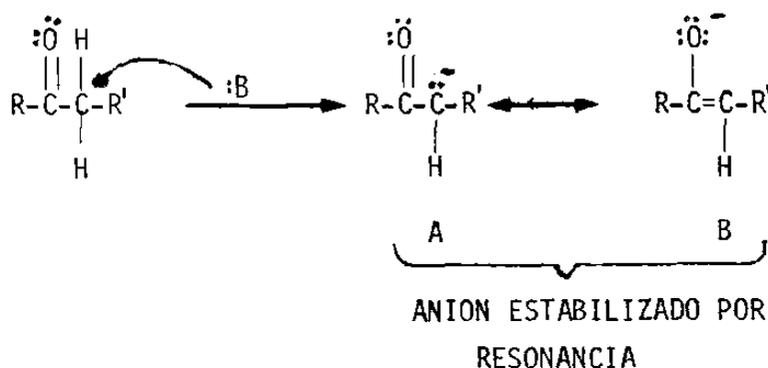
Además de estar propensos al ataque nucleofílico en el carbono del carbonilo, una segunda característica de los compuestos de este tipo es la marcada acidez de los hidrógenos en los carbonos adyacentes al grupo carbonílico. Estos hidrógenos se denominan por lo general hidrógeno- α y el carbono al que están unidos es el carbono- α .

Cuando se dice que los hidrógenos- α son ácidos, esto significa que son mucho más ácidos que otros hidrógenos unidos al carbono. La constante de acidez de los hidrógenos- α en la ciclohexanona es de

($pK_a=16.7$) demuestra que son más ácidos que los hidrógenos del acetileno ($pK_a=25$) y mucho más ácidos que los hidrógenos del eteno ($pK_a=36$), o el etano ($pK_a=42$).

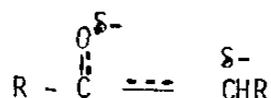


La acidez de los hidrógenos- α de los compuestos carbonílicos es el resultado de un fenómeno que se encontró en el estudio de los fenoles; cuando un compuesto carbonílico pierde un protón- α , el anión que se produce está estabilizado por resonancia

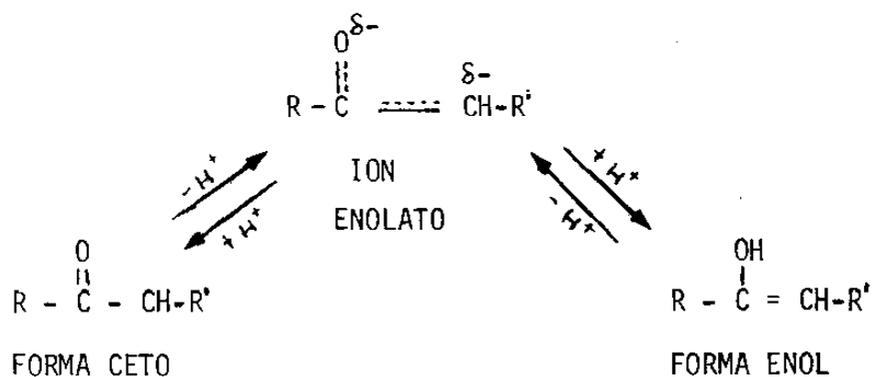


Aquí se ve que es posible escribir dos estructuras en resonancia, A y B, para el anión. En la estructura A la carga negativa está sobre el carbono y en la estructura B está sobre el oxígeno. Se esperaría que la estructura B contribuyera en mayor proporción al híbrido porque el oxígeno, al ser muy electronegativo, es más capaz de acomodar

la carga negativa. El híbrido puede representarse en la siguiente forma. (42)



Cuando este anión, estabilizado por resonancia, acepta un protón, -- puede aceptarlo en el carbono, formando el compuesto carbonílico original (forma ceto), o puede aceptar el protón en el oxígeno, para formar el énoI (43)



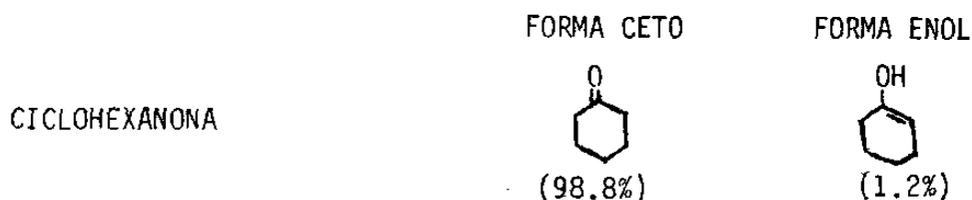
Por supuesto, ambas reacciones son reversibles puesto que al eliminar un protón del enol, se obtiene el mismo ion, estabilizado por resonancia, al que a menudo se le llama ion enolato.

TAUTOMEROS CETO-ENOL

Las formas ceto y enol de los compuestos de carbonilo son isómeros -

estructurales. Sin embargo, estas dos formas se interconvierten con facilidad en presencia de huellas de ácidos o bases. Por lo tanto, los químicos utilizan un término especial para describir este tipo de isomería estructural. Se dice que las formas ceto y enol del mismo compuesto son tautómeros y su interconversión se conoce como tautomerización.

Casi siempre los tautómeros ceto-enol se encuentran en un estado de equilibrio (las superficies de vidrio que comúnmente se utilizan en un laboratorio son capaces de catalizar la interconversión y establecer el equilibrio). En los compuestos monocarbonílicos sencillos como la acetona y el acetaldehído, la cantidad de forma enol presente en el equilibrio es muy pequeña. En la acetona es inferior al 1%, en el acetaldehído la concentración del enol es demasiado pequeña para ser detectada. La mayor estabilidad de las formas ceto de los compuestos monocarbonílicos, representados enseguida, pueden relacionarse con la mayor fuerza del enlace π carbono-oxígeno en comparación con el enlace π carbono-carbono. (≈ 87 Kcal/mol respecto a ≈ 60 Kcal/mol).

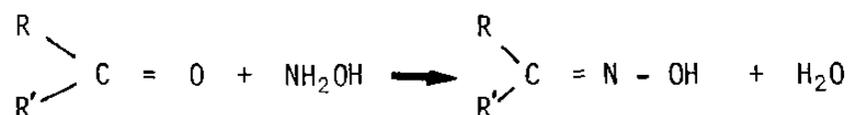


B.- OXIMA DE LA CICLOHEXANONA

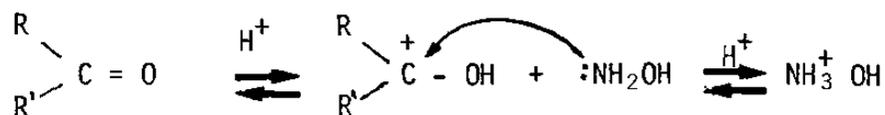
CARACTERISTICAS GENERALES

Numerosas clases de compuestos orgánicos derivan de la hidroxilamina (NH_2OH) por condensación, por sustitución o por ambos tipos de reacción. Existen hasta 54 posibles derivados de la hidroxilamina (47), sin embargo entre las reacciones más importantes puede citarse la -- reacción de formación de oximas. En ésta se elimina agua y se forma un enlace insaturado entre el carbono y el nitrógeno.

La reacción de condensación (48) se puede describir como:

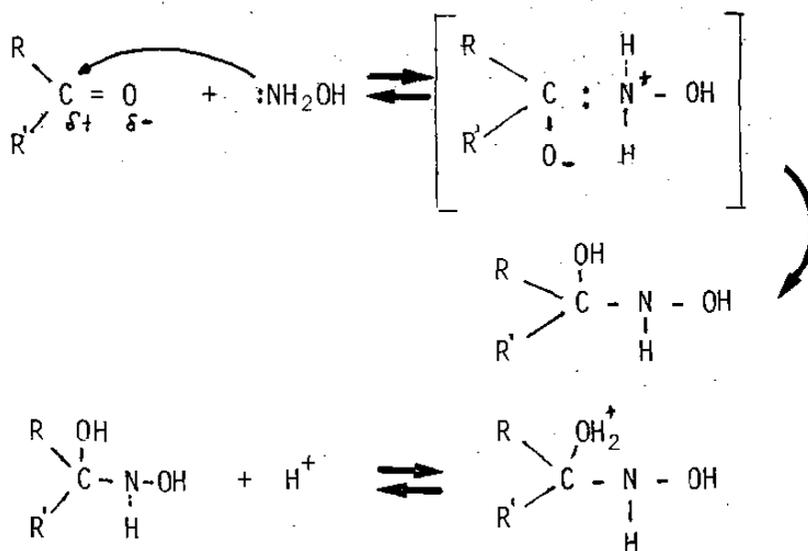


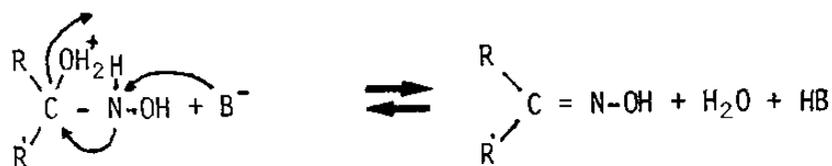
Para la formación de la oxima es necesario, a menudo, ajustar el medio de reacción a la acidez adecuada. La reacción de condensación se logra mediante un ataque nucleofílico del compuesto nitrogenado básico al carbonilo. La protonación del oxígeno carbonílico hace más fácil el ataque nucleófilo; por consiguiente, la adición se favorecerá, con respecto al compuesto carbonílico, por una alta acidez. Por otra parte, el derivado del amoníaco, NH_2OH , puede protonarse y ya no actuar como nucleófilo debido a la formación del NH_3^+OH ; la adición se ve favorecida, desde este punto de vista, por una acidez baja. Esto se podrá ejemplificar por el siguiente mecanismo:



Por lo tanto, las condiciones bajo las cuales la adición procede más rápidamente, son aquellas que se ajustan al siguiente enunciado: "La solución deberá ser lo suficientemente ácida para que una apreciable cantidad del compuesto carbonílico sea protonado, pero no tan ácida - que la concentración del compuesto con nitrógeno no protonado sea -- muy pequeña". De acuerdo a lo anterior las condiciones exactas dependerán de la reactividad del compuesto carbonílico y de la basicidad del reactivo.

En la formación de oximas y probablemente para otro tipo de reacciones de condensación (25), la eliminación del agua del producto intermedio es considerado el paso determinante de la reacción



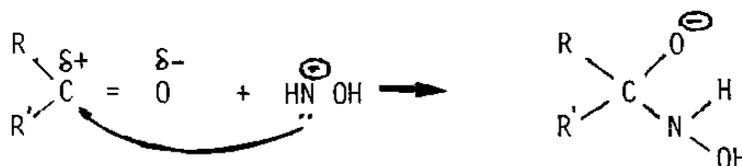


Como puede esperarse al aumentar el impedimento estérico sobre el grupo carbonilo, la velocidad de formación de la oxima disminuye - - (49).

La formación de oximas es también catalizada por bases; este hecho se puede comparar por un mecanismo adición-eliminación (50). Este mecanismo se inicia por la sustracción del protón de la hidroxilamina por el hidroxilo.

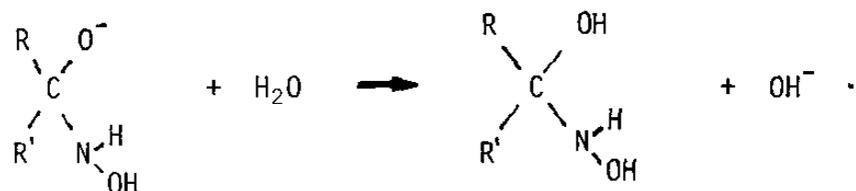


El nucleófilo formado actúa de la forma usual sobre el grupo carbonilo polarizado, es decir, habrá una adición.

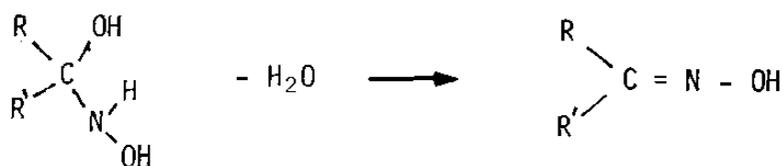


El ion formado toma un protón del agua, regenerando así el ion hidro

xilo que intervino en la primera etapa.



Por último, la eliminación de agua, da el producto de condensación, que es la oxima



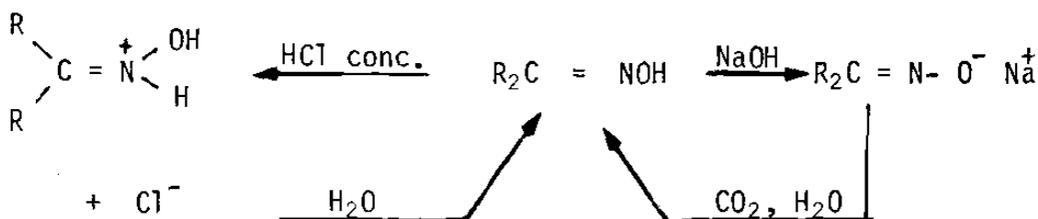
Se pueden distinguir dos tipos de oximas, las aldoximas (que provienen de aldehídos) y las cetoximas (que provienen de cetonas).

Las oximas son frecuentemente sólidos de punto de fusión exacto, por lo que resultan muy útiles para identificar a los aldehídos y cetonas.

PROPIEDADES DE LAS OXIMAS

1. Las oximas son compuestos anfóteros. Son bases muy débiles que forman sales solo con los ácidos minerales concentrados y lo que es más importante, son también ácidos muy débiles; se suelen disolver -

en álcalis acuosos, precipitándolas de nuevo el dióxido de carbono.



2. Las oximas α, β -insaturadas presentan grupos cromóforos cuya absorción en el ultravioleta (51), es la siguiente:



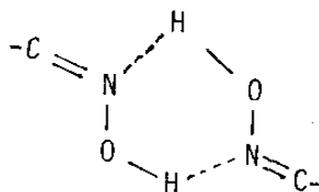
Sin embargo, cuando el grupo $\geq \text{C} = \text{NOH}$, muy semejante al $\geq \text{C} = \text{O}$, proviene de una cetona saturada como la ciclohexanona, no presenta ninguna absorción entre 200-800 nm, sólo la presenta a $\lambda_{\text{max}} 190 \text{ nm}$ -- con $\epsilon_{\text{max}} 5,000$.

3. En la región del Infrarrojo (52) se presentan las siguientes bandas de absorción.

3115 cm^{-1}	Debido al estiramiento para la asociación de OH
1640 cm^{-1}	Frecuencia de vibración del C=N
1300 cm^{-1}	Debido a la frecuencia de deformación de OH
920 cm^{-1}	Debido a la frecuencia de estiramiento de N - OH

Las frecuencias de 1300 y 920 cm^{-1} no las presentan las oximas que provienen de un aldehído.

4. Las oximas tienden a agruparse como producto de interacciones - puente de hidrógeno. Por estudios en el infrarrojo y otros (53) se demuestra que estos compuestos presentan tendencia a asociarse como dímeros y algunas veces como trímeros. La asociación puede caracterizarse como una estructura cristalina que consiste en dímeros unidos por pares de uniones hidrógeno no lineales del tipo (-N- - H-O) lo que se puede observar en la estructura siguiente.

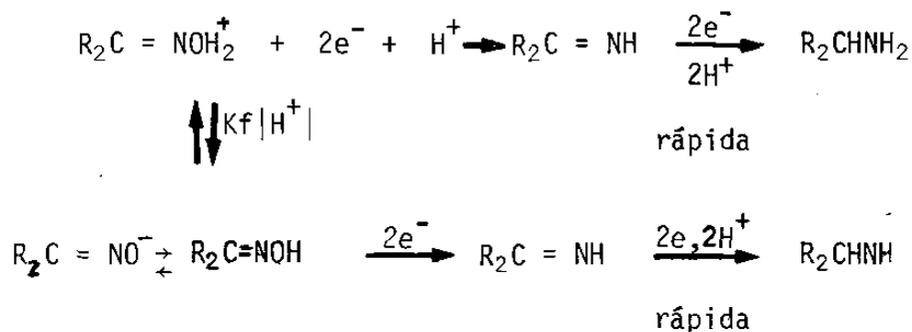


El grado de asociación en solución de solventes polares como el benceno, como fue el caso nuestro para disolver la oxima de la ciclohexanona, parece ser que es proporcional al momento dipolar, entre otros parámetros (108).

5. La polarografía de oximas (54, 55, 56 y 57) muestra que la reducción consume $4e^-$, para dar la amina. La imina es probablemente el intermediario, pero la hidroxilamina no lo puede ser ya que ésta es reducida solamente a potenciales mucho más negativos. En medio ácido, una oxima es reducida más rápidamente que la cetona de la que proviene

ne, pero en medio fuertemente básico la oxima es convertida al anión resistente a la reducción. La altura de la onda decrece arriba de pH 8 y una nueva onda aparece a potenciales mas negativos.

Entre pH 6 y 10 la altura de la primera onda es indicativa de una corriente limitada por la velocidad de protonación de la oxima, a la forma de su ácido conjugado (58). La segunda onda es debida a una reducción, pero independiente del pH de la solución. Las dos ondas no son debidas a la reducción de la oxima y del anión, separadamente, que el pKa de la oxima está cerca a 11 y a valores de pH bajos, la oxima está presente solamente como oxima libre. A pH abajo de 6 la velocidad de protonación de la oxima es suficientemente alta para que la corriente sea solamente la de control difusional. El mecanismo puede ser escrito como



6. La detección de las oximas por una prueba rápida, es la determinación del HNO_2 (59) que se produce cuando se calientan en seco dichas oximas, y el ácido nitroso, se detecta en fase gaseosa por la reacción de nitrito de Griess.

Otra posible determinación colorimétrica de oximas (60), es la formación de un complejo coloreado por la adición de sulfato férrico amónico y fenantrolina. El complejo es estable y sigue la ley de Lambert--Beer.

7. Algunos de los usos (61 y 62) de las oximas son: como reactivos analíticos en la caracterización de varios cationes, en la fabricación de colorantes, como estabilizadores de resinas halogenadas, como bactericidas, lubricantes, aditivos, etc.

La oxima de la ciclohexanona puede sufrir una transposición a caprolactama, producto intermediario en la fabricación de una fibra sintética, el Nylon 6.

4.- POLAROGRAFIA

La polarografía es un método electroquímico basado en la electrólisis con un electrodo de goteo de mercurio u otro tipo de electrodo de mercurio con superficie renovada constantemente. El flujo de corriente durante este proceso electrolítico es registrado como una función del potencial aplicado. Así que en presencia de una sustancia, que pueda ser llevada a oxidación o reducción en la superficie del electrodo de mercurio, la curva corriente-voltaje, llamada curva polarográfica, -- presenta una corriente que se incrementa con incremento en el potencial aplicado. En adición a la información que puede ser obtenida de una curva polarográfica, la cual es de interés para detalles de estudio electroquímico, se observa que son dos las cantidades de importancia en la aplicación de la polarografía a las soluciones de varios -- problemas químicos. Esas dos cantidades son: (a) la corriente límite, correspondiente al incremento en la corriente debido al proceso electrolítico y medido como la altura de la onda y (b) el potencial de media onda. ($E_{1/2}$) (63, 64, 65 y 66).

En general las reacciones de compuestos orgánicos en un microelectrodo de mercurio son más lentas y más complejas que las de cationes -- inorgánicos. Así la interpretación teórica de los datos polarográficos es más difícil o aún imposible; además se requiere de una adhesión mucho más rigurosa al detalle para trabajo cuantitativo. Pese a estos inconvenientes, la polarografía orgánica ha demostrado ser -- fructífera para evaluar sustancias tanto de índole cualitativa como -- cuantitativa.

POTENCIAL DE MEDIA ONDA

El material electroactivo se caracteriza por medio de su potencial de media onda. Este es el potencial en el punto de inflexión de la curva corriente-voltaje, a la mitad de la distancia entre la corriente residual y la zona plana final de la corriente límite. El potencial de media onda es independiente de la concentración del reactivo, pero se relaciona directamente con el potencial estándar de la reacción. En la práctica, el potencial de media onda puede ser una cantidad útil para identificar la especie que causa una onda polarográfica dada.

CORRIENTE DE DIFUSION

D.L. Ilkovic (67) derivó una ecuación fundamental que relaciona los distintos parámetros que determinan la magnitud de las corrientes de difusión obtenidas con un electrodo de goteo de mercurio.

Con objeto de obtener la verdadera corriente de difusión de una sustancia se debe hacer una corrección para la corriente residual. El método más confiable para hacer esta corrección es el de evaluar, en un polarograma separado, la corriente residual del electrolito soporte solo. Entonces, el valor de la corriente residual de cualquier potencial del electrodo de goteo, se sustrae de la corriente total observada. En la práctica, puede obtenerse una corrección adecuada extrapolando la porción de la corriente residual del polarograma inmediatamente precedente a la parte de elevación del polarograma, y tomando

como corriente de difusión la diferencia entre ésta línea extrapolada y la meseta corriente-voltaje.

La influencia de la temperatura sobre la corriente de difusión es muy marcada, particularmente conforme el coeficiente de difusión de muchos iones, cambia de 1 a 2% por grado, en la vecindad de 25°C, que es la temperatura patrón escogida para el trabajo polarográfico. Esto implica que la temperatura de la solución en la celda polarográfica, debe ser controlada entre límites de 0.5°C ó menos.

MAXIMOS POLAROGRAFICOS

Las curvas corriente-voltaje obtenidas con el electrodo de gotas de mercurio, con frecuencia son distorsionadas por máximos más o menos pronunciados. Estos máximos varían en forma desde picos agudos hasta protuberancias redondeadas. En todos los casos, la corriente aumenta bruscamente, pero en lugar de desarrollarse en una corriente de difusión normal, aumenta en forma anormal hasta llegar a un valor crítico, para después disminuir con rapidez hasta la zona plana de la corriente de difusión normal. No se ha propuesto ninguna explicación exacta. Los máximos resultan especialmente prevalentes cuando el potencial de descomposición está bastante alejado del cero electrocapilar del mercurio.

Cualquiera que sea la causa, es necesario eliminar los máximos para obtener la zona plana de la verdadera corriente de difusión. Por lo

general pueden suprimirse con agentes tensoactivos. Con frecuencia se emplea gelatina, triton X-100, rojo de metilo, otros colorantes o cola de carpintero. Los límites en que se usan son ~~de~~ 0,005 a 0.01%. - Cantidades menores resultan inútiles y una cantidad mayor suprimirá la corriente de difusión.

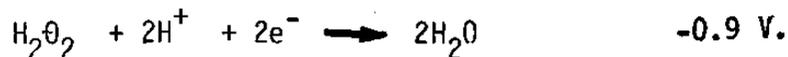
ELIMINACION DEL OXIGENO DISUELTO.

El oxígeno presente en la solución acuosa dificulta a menudo la determinación precisa de algunas especies; para evitar esto, se burbujea nitrógeno a través de la solución por espacio de 10-15 min., inmediatamente antes de registrar el polarograma, usándose para ello un tubo dispersor.

El oxígeno es fácilmente reducido en el electrodo de goteo de mercurio: una solución acuosa saturada de aire muestra dos ondas polarográficas, la primera es el resultado de la reducción del oxígeno a peróxido



y la segunda onda corresponde a la reducción posterior del peróxido de hidrógeno



METODOS DE EVALUACION

Existen varios métodos para efectuar estudios cuantitativos, entre otros están: los métodos de: comparación directa, adición de patrón, patrón interno, etc.

El método más apropiado y directo para análisis polarográfico es el de comparación directa y tiene su fundamento en el registro de curvas corriente-voltaje con una serie de soluciones estándar del ion analizado, bajo las mismas condiciones empleadas para el ion problema. La linealidad de la relación corriente-concentración puede apreciarse con tales datos.

Las mediciones relativas de este tipo no exigen un conocimiento de las características exactas del capilar, solo que éstas permanezcan constantes durante la comparación. De manera similar, la temperatura no necesita ser controlada a ningún valor fijo, simplemente se mantiene igual para todas las soluciones. Es adecuada la inmersión de las celdas de solución en un gran recipiente de agua. Sin embargo, es importante que la composición del electrolito soporte y la cantidad -- agregada de supresor de máximos sean idénticas para el problema y -- para el patrón de comparación.

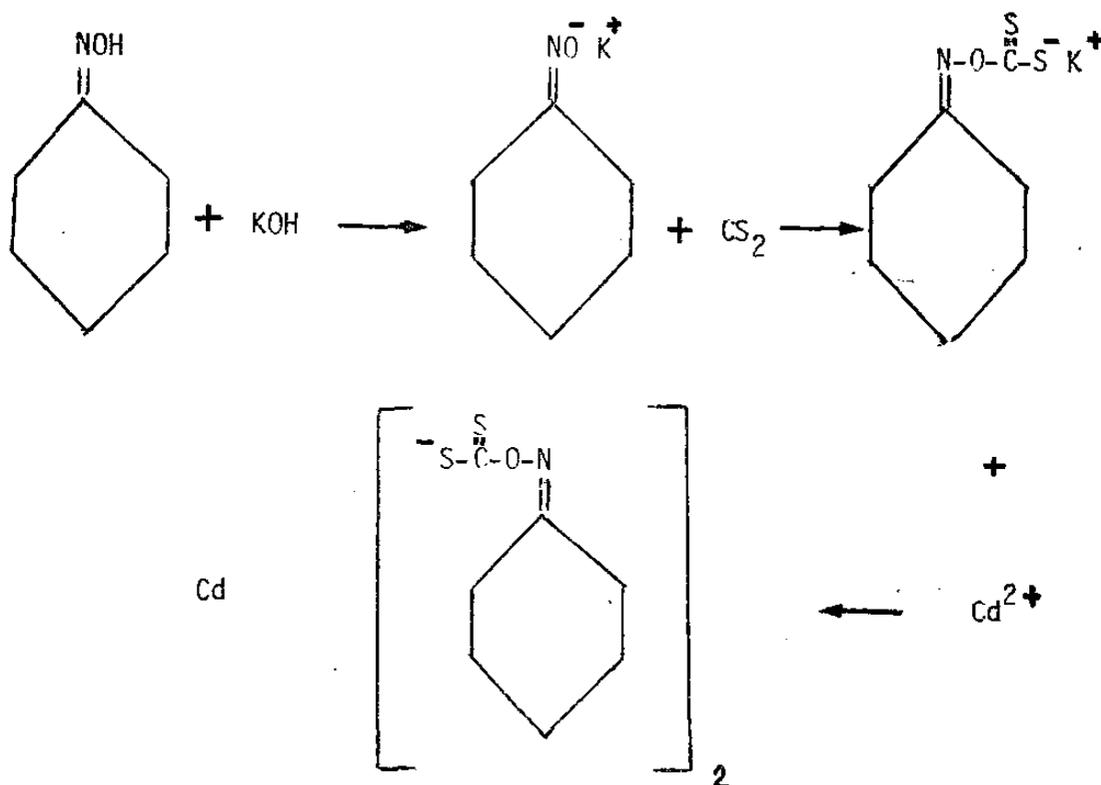
La polarografía de xantatos es llevada, por algunos autores, por el método de comparación directa, y para el caso nuestro se hará de la misma forma.

Para determinar el porcentaje de azufre en el xantato se usó el horno de inducción Leco Mod. 521-500 acoplado a un titulador automático Leco Mod. 532-000.

El aparato Karl Fischer Catálogo No.1321(Tabindustries) acoplado a un #1002 A Aquametry Meter Electrode fue usado para determinar las humedades de los xantatos.

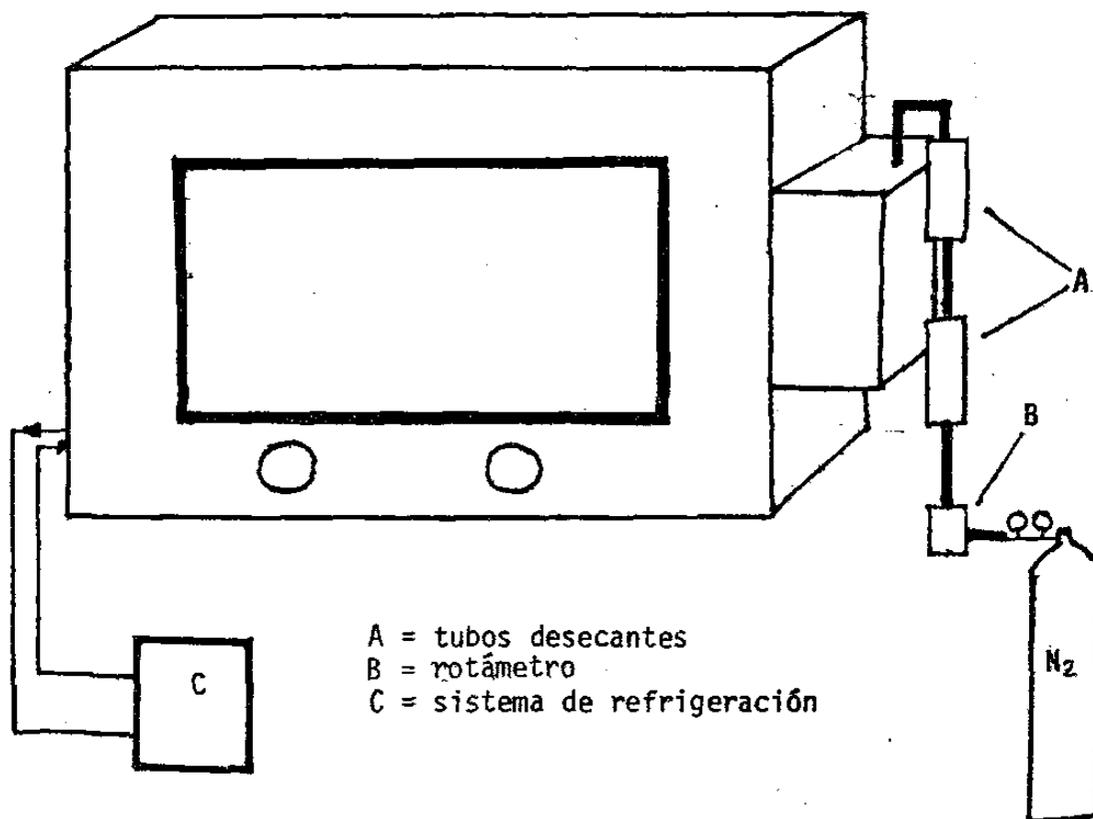
A) PROCEDIMIENTO

La ecuación que describe el método general de síntesis del xantato y su interacción con el ion cadmio (que se comporta como muchos otros iones) es la que se muestra enseguida



Inicialmente se trabajó en atmósfera de nitrógeno y para ello se usó una cámara de guantes, en la cual se introducían los reactivos oxima de la ciclohexanona, sodio metálico, bisulfuro de carbono y tetrahidrofurano (el cual fue secado previamente).

Después de haber colocado todo lo necesario para formar el xantato - en la cámara de guantes, se dejaba que el nitrógeno fluyera por espacio de 24 horas, éste pasaba previamente por tubos que contenían desecante (Silica, con indicador de humedad). El sistema en general - se muestra en la fig. 7.



- FIGURA 7. Cámara de guantes.

Se iniciaba el experimento con la formación de la sal de la oxima - de la ciclohexanona y para ello se usaba sodio metálico, en T.H.F. - seco, y se reflujaba por espacio de 5 horas. Después de la aparición de la sal blancuzca, ésta se sacaba del medio de reacción y se le -- agregaba bisulfuro de carbono, con agitación por unos 15 minutos, -- después de eso se obtenía un sólido amarillo, el cual se lavaba con -- eter de petróleo (que contenía Na metálico para eliminar la humedad) y se guardaba en un frasco sellado, posteriormente se hacían las -- pruebas correspondientes de cromatografía en placa, y se obtenían -- los espectros de U.V. e I.R. (fig. 8 y fig. 13).

Después de haber efectuado las pruebas en atmósfera de nitrógeno y - obtener el producto final se trató de establecer la misma reacción, - pero ahora cambiando de sistema y de solvente. El solvente que se -- usó fue el benceno, el cual se ajustaba mejor a las condiciones de - reacción, usándose un matraz bola de 4 bocas: por una de ellas se ha -- cía fluir el N_2 , por otra se descargaba el bisulfuro de carbono, la - tercera se usaba para añadir el hidróxido de potasio y en la cuarta boca se colocaba un tubo con desecante.

Sin embargo, este sistema presenta el inconveniente de que quedaban residuos de KOH o Na metálico y al agregar el CS_2 nos podría formar otros compuestos indeseables. Esto era lo que se pensaba en las pri -- meras experiencias de este tipo, sin embargo, el líquido rojizo que se formaba, dixantato, lo hacía hasta las 6 horas de ponerse en con -- tacto el KOH con el xantato. Este comportamiento contrasta con el -

de los alcoholes, ya que si queda KOH cuando se forman sus xantatos, al cabo de unos minutos se forma el líquido rojizo. Por lo tanto el KOH se deberá de eliminar antes de agregar el CS_2 (69 y 70) para prevenir la formación de compuestos contaminantes.

Como un último procedimiento, se efectuó la reacción en atmósfera de laboratorio, no tomando muchas precauciones en cuanto a la humedad.

Después de haber obtenido la oxima de la ciclohexanona, ésta se disolvió en benceno; la disolución es inmediata, añadiéndose el KOH de acuerdo a la relación estequiométrica más un 5% en exceso. Comenzaba a formarse un sólido blanco y al cabo de 45 min. se daba por concluida la reacción de formación de la sal potásica de la oxima de la ciclohexanona. Esta sal es filtrada y lavada varias veces con benceno, para eliminar el exceso de KOH y de oxima que no hubiera reaccionado.

Cabe mencionar que la ciclohexanona tiene algo de ciclohexanol, y se trabajó así, sin purificarla, considerando que el ciclohexanol no reaccionará con la hidroxilamina bajo las condiciones de reacción en que se forma la oxima; ésta se lava repetidas veces con agua y luego se recristaliza, eliminándose por completo la pequeña cantidad de ciclohexanol presente. Si nos hubiera quedado alcohol sin eliminar, cuando se agregase el CS_2 nos formaría el xantato del ciclohexanol y se contaminaría el producto de interés (71).

A la sal potásica de la oxima suspendida en benceno, se le agrega un

5% más de la cantidad estequiométrica de bisulfuro de carbono, apareciendo el color amarillo del xantato casi inmediatamente. En el caso de los alcoholes la sal potásica es soluble en el alcohol y usualmente no se aísla; al añadir CS_2 aparece el color amarillo del xantato de inmediato. El xantato obtenido se filtra a presión reducida, para eliminar el exceso de benceno y bisulfuro de carbono. Posteriormente se agrega éter de petróleo el cual se almacenaba siempre en trozos de sodio metálico. Por último se seca en un evaporador rotatorio a temperatura de laboratorio y a una presión reducida empleando para ello una bomba mecánica obteniéndose el producto final, que es el xantato potásico de la oxima de la ciclohexanona; a éste se le corrieron los espectros de U.V. e I.R. los cuales se muestran desde la pag. 80, observándose que muestra picos similares (entre 1040 y 1070 cm^{-1}) a los reportados en la literatura, para xantatos obtenidos a partir de alcoholes (6, 70 y 72).

Al xantato le fue corrida una cromatografía en placa delgada en diferentes solventes como eran benceno, acetona, etanol y hexano observándose solamente una mancha. Esto se hizo cuando el xantato estaba recientemente preparado. Al transcurso de aproximadamente 15 hrs., cuando se le volvió a correr un cromatograma, éste mostraba 2, 3 manchas, indicando que nuestro producto se estaba descomponiendo, antes de este tiempo el xantato permanecía inalterado. Lo anterior sucedía estando éste expuesto a la atmósfera de laboratorio y guardado en un desecador. Similares observaciones se hacían cuando el xantato era obtenido en atmósfera inerte.

Cuando el xantato estaba recientemente preparado, se mezcló con diferentes soluciones que contenían, entre otros iones, Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , dando sólidos coloreados; las observaciones aparecen en la Tabla III, los sólidos obtenidos se centrifugan y luego se lavan con agua destilada; se observaba que el color del sólido húmedo ó seco era - - prácticamente el mismo.

TABLA III. Comparación de colores de sulfuro, xantato de ciclohexanol y xantato de ciclohexanona.

Reactivo	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Bi^{3+}	Ag^+	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Co^{2+}
Sulfuro	Am	N	B	P	N	N	N	N
Xantato del ciclohexanol	Cr	V	Am-Cr	A	R	C	A	N-V
Xantato de la Ciclohexanona-oxima	Am	V	Am-A	R	C-R	C	A	C-R

OBSERVACIONES: Am=Amarillo N=Negro B=Blanco P=Pardo
 Cr=Crema R=Rojo V=Verde A=Anaranjado
 C=Café

Como nuestro interés también era el de formar un metal-xantato, se -- eligió de entre todos ellos al de Cadmio. Después de formar el sólido que es de color amarillo pálido, fue filtrado a presión reducida y la vado repetidas ocasiones con agua para eliminar el exceso de xantato- y de cadmio, aquí mismo se le da un presecado colocando el sólido en un Buchner y succionando con una bomba mecánica y se termina la opera ción lavando con acetona, para luego colocar el cadmio-xantato en un

Evaporador rotatorio, a temperatura de laboratorio y a una presión -- reducida (empleando una bomba mecánica). El cadmio-xantato se trató -- de cristalizar en diferentes solventes, pero sin éxito; se le corrie-- ron espectros de I.R. que se muestran en la Pág. 86.

A los xantatos obtenidos también se les hicieron pruebas de solubili-- dad en diferentes solventes dando los resultandos que se muestran en-- la Tabla IV.

Al xantato se le cristalizó en etanol, dando un producto en forma de agujas. A este se le determinaron los r_f en los solventes, etanol -- (0.66), acetona (0.736), benceno (0) y hexano (0) y mostró los mis-- mos valores que el xantato sin cristalizar. También mostró espectros de IR similares (73 y 74).

Tanto el xantato obtenido originalmente como al que fue cristalizado se le trató de determinar el punto de fusión, pero no pudo ser defi-- nido claramente ya que cerca de los 60°C comienza a descomponerse, -- percibiéndose un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno.

Cuando un xantato es sometido a un calentamiento enérgico se descom-- pone produciendo un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno. La elimina-- ción que se produce puede ser análoga a la reacción de Chugaev (42) -- que consiste en la conversión indirecta de un alcohol en el corres-- pondiente alqueno por pirólisis del metil-xantato.

TABLA IV. Pruebas de solubilidad de Xantatos.

Solvente	Xantato del Ciclohexanol	Xantato de la Ciclohexanona-oxima
H ₂ O	soluble	soluble .
etanol	soluble en frío	soluble en frío
cloroformo	insoluble	insoluble
T.H.F.	poco soluble en frío y en caliente	insoluble
2,2,4 trimetil pentano	insoluble	insoluble
dioxano	muy poco soluble en frío y en caliente	similar; el color cambia de Am a A
N.N. dimetil formamida	soluble	*soluble
hexano	insoluble	insoluble
benceno	insoluble	insoluble
CS ₂	insoluble	parcialmente soluble en caliente
éter de pétroleo	insoluble	insoluble
sulfóxido de dimetilo	soluble	**soluble

Observaciones.

* En frío: la solución queda amarilla o verde según sea la concentración que se tenga.

En caliente: cambia amarillo → verde claro → incolora → amarilla → azul + verde oscuro

**

En frío: color verde o amarillo según sea la concentración.

En caliente: cambia de color verde → azul con un fuerte olor a H₂S.

B.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL XANTATO

Esta investigación se completó con el estudio polarográfico del xantato, dando un procedimiento rápido para la determinación tanto del compuesto puro como del metal-xantato, incluyendo para éste último la evaluación del pKps.

Se utilizó un polarógrafo Sargent Mod. XV de registro automático en conjunción con una celda polarográfica la cual contiene un electrodo de calomel saturado y un puente salino de cloruro de potasio-agar. -- (75, 76, 77, 78 y 79).

La celda se mantuvo a 25°C. Con este instrumento los valores de $E_{1/2}$ son bastante similares a los reportados en la literatura para el catión del metal-xantato. (80 y 81)

Todos los reactivos usados fueron grado analítico excepto los xantatos, los cuales fueron obtenidos en el laboratorio.

La solución de Tritón-X, fue usada a una concentración de 0.001F. Todas las soluciones fueron preparadas inmediatamente antes de ser usadas; se utilizó mercurio tridestilado en el electrodo de goteo de mercurio. Para una mayor información sobre el manejo del polarógrafo, -- ver (82).

Al buscar en la literatura sobre polarografía de compuestos orgánicos

(83, 84 y 54) no se encontró dato alguno referente a xantatos de oximas.

Después de preparar el xantato de la oxima de la ciclohexanona, éste se disolvió en agua hasta hacer una solución cuya concentración es de 0.001 F. Se ajusta aquí la concentración del electrolito soporte, -- KCl, hasta hacerla 1F (85), posteriormente a través de la solución resultante se burbujea por 15 minutos nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto y se procede a obtener el polarograma, encontrándose dos curvas como reacción anódica (86). La primera onda está a -0.16 Volts y la segunda a -0.66 Volts. Ver fig. 16 y 17.

Se hizo un experimento previo para obtener el polarograma del xantato del etanol, obteniéndose resultados similares a los reportados en la literatura (75). Aquí también se obtienen dos curvas cuando no se usa tritón-X, una onda a -0.26 Volts Vs E.C.S. y una onda pequeña a -0.06 V. ésta probablemente debido a la formación de una capa de xantato en la superficie del mercurio. Cuando se agrega eosina, esta preonda a -0.06 es eliminada por la absorción preferente de la eosina en la superficie mercurio-agua. Los $E_{1/2}$ para algunos xantatos son los siguientes: Alcohol etílico (-0.23) isoamílico (-0.38) (88, 89, 90, 91 y 92).

Al correr el polarograma del xantato del ciclohexanol a una concentración aproximadamente de 0.001 F, se observan dos ondas las cuales persisten con y sin tritón-X a -0.464 y -0.516 V. Estas observaciones se hacían cuando el xantato del ciclohexanol se corría a diferentes -

concentraciones. Ver fig. 15.

La interpretación de estas dos curvas anódicas es tema de discusión -- todavía. Debido a no encontrar referencia de curvas polarográficas -- del xantato del ciclohexanol.

EVALUACION DE pKps

Para evaluar los valores de pKps de cadmio-xantato de oxima se seguía un procedimiento similar al llamado "Evaluación de pKps por polarografía para metal-xantatos" (XVII Congreso Mexicano de Química Pura y -- Aplicada, 1982). En éste se forma el xantato y éste es agregado a la disolución de cloruro de cadmio hasta la formación del sólido cremoso, este sólido es filtrado y lavado en repetidas ocasiones; finalmente -- es colocado en agua bidestilada y se agita por espacio de 45 min., se deja reposar por 30 min. y luego se filtra; la solución obtenida se -- ajusta con KCl 1F como electrolito soporte y se polarografía en el in -- tervalo de 0 a -2 V obteniendo resultados siempre reproducibles tanto en el potencial de media onda, como en la altura de la onda.

Si el cadmio-xantato se agitaba inclusive por varias horas, y luego -- se dejaba reposar para obtener el polarograma, siempre se observaba -- el mismo valor de altura y tipo de curva.

Los resultados obtenidos tanto de las curvas de cadmio-xantato del -- ciclohexanol como para el de la oxima se muestran a partir de la pág.

87 Fig. 18 y 20 respectivamente.

C.- DETERMINACION DE LA PUREZA DEL XANTATO

Existen algunos métodos que fueron probados anteriormente, para la de terminación de la pureza de los xantatos. En estos se determina la -- cantidad de agua y de azufre contenidos en el xantato. Se mencionarán enseguida algunos métodos que han sido probados.

Un método rápido, seguro y preciso para la determinación del contenido de agua es necesario para obtener un balance de materia en el análisis de xantatos. El procedimiento ampliamente usado por Dean y -- Stark (40 y 94) para la estimación de agua por una destilación azeo-- trópica con un hidrocarburo, sufre diversas desventajas serias como -- son: un tiempo de análisis muy grande, falta de remoción completa de agua de algunos hidratos y la descomposición térmica de muchos xanta-- tos.

Para la determinación de azufre se han propuesto procedimientos basa-- dos en la descomposición cuantitativa de xantatos con ácido; sin em-- bargo, este método no es generalmente aplicable debido a los múlti -- ples problemas que se tienen (95 y 96). La estimación de la pureza, -- por determinación del azufre por el método de la bomba Parr, tiene la desventaja de que el procedimiento consume mucho tiempo (más de 6 hrs) y está sujeta a los errores introducidos por productos tales como sul-- furos y disulfuros. Otros métodos para determinar la pureza del xanta

to, siguen lineamientos similares.

En el procedimiento de microdeterminación de xantatos, de acuerdo a -- M. Sarwar y P. Hamdanp (97) se pesan entre 1 y 2 mg de muestra, y se -- obtiene una desviación estándar relativa entre 0.5 y 3.6% por titula-- ción de la muestra en presencia de KI y almidón a pH 4 con N-bromo - - succinimida; ésta oxida al I^- a I_2 , el cual se oxida al xantato.

Como alternativa a estos procedimientos se propone el método de Karl - Fischer para la determinación de la pureza del xantato (98) la faci- lidad con la cual el iodo es reducido por xantatos y la factibilidad de tener reacciones laterales, con tiosulfatos y sulfuros, es minimizada por este método, de acuerdo a los procedimientos para la determinación de humedad de muchos xantatos (99, 100 y 101).

DETERMINACION DE AZUFRE

Otra alternativa, para la determinación del porcentaje de azufre, co-- mo un índice de pureza, es la de usar un horno de inducción Leco (102)- Mod. 521-500 acoplado al titulador automático 532-000. Este método es-- tá acorde con el propuesto por la A.S.T.M. (#E 30-47). Inicialmente pa-- ra la determinación de la pureza del xantato (en base a la determina-- ción de azufre) se siguió el método propuesto por Linch (32), en el cual se utiliza una solución estándar de I_2 0.05F. Para eliminar otros productos tales como sulfitos, tiosulfatos y sulfuros, se agrega una solución de cloruro de bario al 10% y se agita la solución, que contie

ne 1 g de xantato, por espacio de 2 horas. Se añade almidón al 1% y el punto final es determinado por el cambio hasta un color azul permanente.

El % de pureza se calcula con la ecuación:

$$\% \text{ pureza} = \frac{V \text{ mls } I_2 \times 0.05F \text{ } I_2 \times P.F. \text{ } I_2 \times 0.1}{\text{Peso Muestra (g)}}$$

Sin embargo, como este procedimiento consume alrededor de 4 horas por cada determinación, se optó por analizar el porcentaje de azufre usando el horno de inducción, ya que por éste método cada determinación de azufre toma tan solo 7 minutos. Cabe mencionar que no se ha reportado el análisis de azufre en xantatos usando este método.

En este procedimiento se preparan las siguientes soluciones:

KIO ₃	0.4444 g/L
HCl	1.5 % V
Almidón	1 % (con 2.4% P/V de KI)

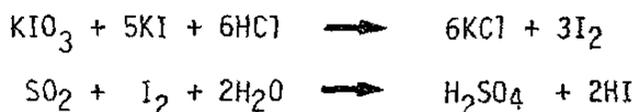
Posteriormente y después de que el aparato se ha calentado por 15 minutos se comienza por definir el punto final deseado. Para ello se ajusta el flujo de oxígeno a 1 L/min., se agrega solución de HCl hasta la mitad de la campana formada de la porción del vaso de titulación a través del vidrio insertado. Por último se agrega la solución-

de almidón directamente a dicho vaso; después se mueve el botón de -- sensibilidad hasta la posición deseada, se coloca el botón en punto -- final, al mismo tiempo en que se sube el pedestal, así la bureta de -- jará pasar automáticamente la solución de KIO_3 y no deberá ser mayor a 0.3 unidades en la bureta; con esto se obtendrá una solución de color azul en la campana. La fotocelda, la cual está diseñada para operar a la longitud de onda que la solución azul (I_2) transmite, ajusta -- rá siempre el mismo color como punto final. Después de ajustado el -- aparato, el botón de sensibilidad no deberá moverse.

Para calcular el factor de la solución de KIO_3 se coloca sobre un cri -- sol de arcilla, con una espátula especial, 2 camas de MgO ; 60 a 80 mg de un estándar de azufre (éstas pesadas son hasta la cienmilésima de gramo); 2 camas de MgO ; 2 camas de Fe en polvo y 1 cama de Sn. Por ú -- timo se le coloca una tapa porosa de arcilla.

Después de tener el crisol ya listo, se coloca éste en el pedestal y -- se levanta; al mismo tiempo se mueve el botón en punto final.

En el horno de inducción se alcanzan temperaturas de $1300^{\circ}C$ y como re -- sultado de esto, el azufre en el estándar es convertido a dióxido de azufre el cual sale y reacciona con el yodo en el vaso de titulación, decolorando la solución de acuerdo a las reacciones.



al suceder lo anterior, el KIO_3 bajará automáticamente hasta obtener el mismo color azul que se había fijado inicialmente. Al cabo de 7 minutos se termina la titulación y se procede a obtener la lectura en la bureta.

Esta misma operación se repite en varias ocasiones para obtener el promedio de las lecturas y con ello se calcula el factor que será en este caso para la solución de KIO_3 . Este factor será solo para la solución preparada de iodato de potasio debiéndose calcular otro factor para otra preparación.

El blanco se corre siguiendo los mismos lineamientos sin colocar en el crisol el estándar.

$$f = \frac{(\% S \text{ estandar})(\text{peso del estandar})}{(\% S \text{ lectura bureta menos el blanco})}$$

El factor obtenido para nuestros experimentos fue de 1.2

Con el factor ya establecido, se opera ahora, pero colocando en el crisol la muestra, que en este caso es el xantato. El porcentaje de azufre se calcula entonces con la ecuación

$$\%S = \frac{(f)(\% S \text{ leído bureta menos el blanco})}{\text{Peso muestra (g)}}$$

Los resultados obtenidos, que corresponden a diferentes xantatos de la oxima de la ciclohexanona, son los siguientes:

No. Corrida	Peso muestra	Factor	% S exp.
1	7.027 mg	1.2	28.05
2	6.992 mg	1.2	27.918
3	7.041 mg	1.2	28.11
4	7.103 mg	1.2	28.0

Considerando que la fórmula molecular del xantato de la oxima de la ciclohexanona es $C_7H_{10}NOS_2K$, esto significa que el contenido de azufre será de 28.2 % y observamos que respecto a ese valor se dan las siguientes comparaciones

	%S anal.	%teórico	%pureza	%error relativo
1	28.05	28.2	99.5	0.15
2	27.918	28.2	99.0	0.282
3	28.11	28.2	99.7	0.09
4	28.0	28.2	99.3	0.2

Valores observados (A)	Desviación (A-M)
28.05	0.0305
27.918	-0.1015
28.11	0.0905
28.0	-0.0195
<u>112.078</u>	<u>0.242</u>

$$\text{Media} = \frac{112.078}{4} = 28.0195$$

$$\text{Desviación Media} = \frac{0.242}{4} = 0.0605$$

La desviación relativa será $\frac{0.0605}{28.0195} \times 100 = 0.216$

La desviación estándar tiene un mayor significado estadístico que la desviación media y se determina a partir de

$$s = \sqrt{\frac{d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.0605)^2}{4-1}} = 0.035$$

Los límites de confianza son calculados con la ecuación

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n}$$

y de las tablas; para $n = 3$ t toma los valores siguientes para un 95% de confianza 3.18 y para un 99% de confianza 5.84. De esta manera - sustituyendo $\bar{x} = 28.0195$, $s = 0.035$, $n = 4$ y $t = 3.18$ o 5.84 se tiene - que :

al 95 % de confianza

28.075
27.9638

al 99 % de confianza

28.1217
27.9173

Según el trámite estadístico de los datos medidos en el Horno de Inducción. Son aceptables para un grado de confianza del 99 %; significando esto como un buen método de medición

DETERMINACION DE HUMEDAD

La determinación de humedad por titulación directa en metanol anhidro, con el reactivo de Karl Fischer se obtienen resultados rápidos y satisfactorios con un punto final visual, siempre que se tomen las debidas precauciones en relación a la humedad atmosférica.

Se usó el aparato descrito por Lynch (103), para ello se colocan 25 mL de metanol anhidro dentro de un matraz Erlenmeyer de 125 mL y se agrega el reactivo de Karl Fischer efectuándose la calibración previa del aparato. Después se agrega 1g de muestra pesada hasta tres cifras significativas y se titula hasta el punto final con agitación constante (98).

Los resultados que corresponden a las mismas muestras en las cuales se determinó la cantidad de azufre, son los que se enlistan enseguida.

# MUESTRA	1	2	3	4
% HUMEDAD	0.4	0.3	0.28	0.35

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

Se muestran los resultados obtenidos, como son los espectros de U.V. e IR, y las curvas polarográficas, tanto para el xantato del ciclohexanol como para el que proviene de la ciclohexanona-oxima.

La figura 8 nos muestra la curva de absorción, en la región U.V., del xantato de la oxima a una concentración aproximadamente de 10^{-5} F observándose un máximo de absorción a 230 nm.

Los siguientes datos fueron extraídos de la literatura (6 y 104) y corresponden a algunos xantatos y compuestos relacionados.

Especie	Solvente	λ nm.	ϵ (Lt/mol cm)
$C_2H_5OCS_2K$	H_2O	302	17,420
	H_2O	270	660
$C_2H_5OCS_2H$	H_2O	270	10,670
	H_2O	302	117
$(C_2H_5OCS_2)_2$	eter	226	18,300
	eter	301	6,100
CS_2	H_2O	206.	60,000
$C_2H_5OCS_2C_2H_5$	isooctano	268	9,772
	isooctano	302	117

Considerando los compuestos de la tabla anterior, cabría esperar que el compuesto preparado por nosotros que absorbe a 230 nm sea un dixantato, pero no lo es, debido a que no muestra los picos característicos en el I.R. Por otra parte, el dixantato de la oxima de la ciclohexanona se forma sólo después de 15 hrs de haberse obtenido el xantato en atmósfera de laboratorio, siendo un líquido rojizo insoluble en agua y soluble en éter. Este compuesto, el xantato que muestra una absorción a 230 nm, da en solución acuosa una coloración amarillenta y en ningún momento forma el líquido aceitoso rojizo del dixantato. Por lo tanto la banda que aparece en 230 nm es característica del xantato de la oxima de la ciclohexanona.

En la figura 9 se muestra el espectro I.R. del ciclohexanol, el cual muestra un pico a 1630 cm^{-1} debido probablemente a una pequeña cantidad de ciclohexanona. Aparece también un pico a los 1900 cm^{-1} , pero éste es debido a la celda y aparece por consiguiente en todos los espectros. Fuera de estas dos anomalías, el espectro es similar al reportado en la bibliografía.

En la figura 10, aparece el espectro del xantato del ciclohexanol; en él se observa, comparándolas con el espectro I.R. del ciclohexanol de la fig. 9 que aparece un pico fuerte a 1565 cm^{-1} que no aparece en el espectro del ciclohexanol, los picos de 1280, 1250, 1130, 890, 790, y 840 cm^{-1} han disminuido de intensidad, y persisten en ambos espectros los picos de 1065 y 1000 (1020 cm^{-1}). Los picos característicos del xantato son 1565 y 1065 cm^{-1} .

En la fig. 11 se muestra el espectro I.R. del cadmio-xantato del ciclohexanol, en él se observan picos a 1550 cm^{-1} (débil), 1210 cm^{-1} (fuerte) y 1050 cm^{-1} (fuerte) entre otros. Al comparar estos con los obtenidos en el caso de Poling y Leja (36 y 37) muestran similitud (ésta similitud es para el caso de picos similares en el compuesto de cinc-xantato etílico de potasio). En el espectro I.R. del xantato del ciclohexanol los picos cercanos a $1200\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ aparecen muy débiles y en el caso del espectro I.R. del cadmio-xantato del ciclohexanol sucede lo contrario.

En la figura 12 se muestra el espectro I.R. de la oxima de la ciclohexanona; se observa un pico a 1070 cm^{-1} que no aparece reportado en el espectro de referencia (se adjunta en la parte superior en esta misma figura). Este pico apareció en todas las muestras corridas, aún las altamente purificadas.

En la figura 13 se muestra el espectro I.R. del xantato de la oxima de la ciclohexanona, que es el producto de interés. Aquí aparecen picos claves en 1595 , 1540 y 1040 cm^{-1} . Los picos a 1220 y 1250 cm^{-1} han desaparecido. En todos los artículos donde se efectúan estudios de xantatos por I.R. se toma la banda entre 1040 y 1070 cm^{-1} como evidencia de formación de estos compuestos. Puede observarse que la banda debida al agua en el xantato (aprox. 3300 cm^{-1}) es sumamente débil y esto se comprobó cuando se analizó el contenido de humedad de este compuesto.

En la figura 14 corresponde al espectro I.R. del cadmio-xantato de la oxima de la ciclohexanona aparecen picos a 1540 cm^{-1} (ancho y débil), 1250 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} (fuertes y anchos) y un pico a 1040 cm^{-1} (medio)

El espectro I.R. del xantato y del cadmio xantato de la oxima de la ciclohexanona muestran evidentemente una forma diferente y esto mismo se observa para el xantato y metal-xantato etílico de potasio según datos reportados en la literatura (36).

La repetibilidad en el tipo de espectro I.R. del cadmio-xantato de la oxima de la ciclohexanona, se mostraba siempre a través de cerca de 40 preparaciones que se hicieron de éste compuesto.

En las figuras 15 a la 17 se muestran las curvas polarográficas tanto del xantato del ciclohexanol como del de la ciclohexanona-oxima, observándose los siguiente potenciales de media onda:

	PRIMERA ONDA	SEGUNDA ONDA
xantato del ciclohexanol (KCl 1 F)	- 0.464 V	- 0.516 V
xantato de la oxima (KCl 1 F)	- 0.160 V	- 0.66 V
xantato de la oxima (KCl 1 F, KOH 0.01 F triton-X 0.01 F)	- 0.164 V	- 0.64 V

la curva mostrada por el xantato del ciclohexanol es diferente a las-

reportadas para otros xantatos como lo es el del etanol. En la oxima se obtienen dos saltos, uno a -0.464 V y otro a -0.516 V. Los valores de potencial de media onda eran reproducibles cuando se corrían con y sin eosina, y a diferentes valores de concentración de electrolito soporte (entre 0.1 y 1 F de KCl).

En la figura 18 se muestra la curva polarográfica para el cadmio-xantato del ciclohexanol; el potencial de media onda obtenida para el cadmio es bastante similar al reportado en la bibliografía ($E_{1/2}$ teórico -0.6 V. $E_{1/2}$ experimental -0.59 V). Para obtener éste valor de potencial de media onda se siguió un procedimiento similar al trabajo presentado por J.M. Cuevas Mtz. y P. Elizondo de Cota, en el XVII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada (1982). Se trabajó a una sensibilidad de $0.003 \mu\text{A}/\text{min}$ en un rango de voltaje de 0 a -2 V. Se usa el método del paralelogramo para obtener la altura de la onda, que en éste caso es de 23 unidades (se usa la escala del papel polarográfico para evaluar la altura de la onda).

En la figura 19 que es la curva de calibración obtenida con solución estándar de cadmio se ajustan estos a la concentración 1 F en KCl como electrolito soporte y se trabaja siempre en la sensibilidad de $0.003 \mu\text{A}/\text{min}$. De ésta manera se hacen las diluciones necesarias para ajustar la concentración del ion cadmio a la sensibilidad de trabajo.

Con esto se calcula una solubilidad de 3.5×10^{-5} F; que al sustituir esto en la expresión de la constante de producto de solubilidad se ob

tiene finalmente un valor de $K_{ps} = 1.71 \times 10^{-3} \text{ mol g}^3/\text{L}^3$.

La figura 20 es la que se refiere al polarograma del cadmio-xantato de la oxima de la ciclohexanona. Se trabaja a una sensibilidad de $0.01 \mu\text{ A/min}$, sensibilidad más grande que la del ciclohexanol ($0.003 \mu\text{ A/min}$). Trabajando similarmente al del del cadmio-xantato del ciclohexanol se encuentra que la altura de la onda es de 63.4 cuando se trabaja en el rango de voltaje de 0 a - 2 V. El potencial de media onda observado para el cadmio es de -0.59 V.

La figura 21 es la curva de calibración del ion cadmio efectuada a la sensibilidad de $0.01 \mu\text{ A/min}$ en las condiciones de: rango de voltaje 0 a -2 V y en solución de KCl 1 F. Después de obtener la altura de la onda del cadmio-xantato de la oxima de la ciclohexanona se sustituye ésta en la curva de calibración y se encuentra que la concentración al equilibrio es de $2.7 \times 10^{-4} \text{ F}$. Con este valor se obtiene un valor de K_{ps} de $7.8 \times 10^{-11} \text{ mol g}^3/\text{L}^3$ el cual no está reportado.

Como se ha trabajado a una sensibilidad menor se concluye que el cadmio-xantato del ciclohexanol es menos soluble que el cadmio-xantato de la oxima de la ciclohexanona.

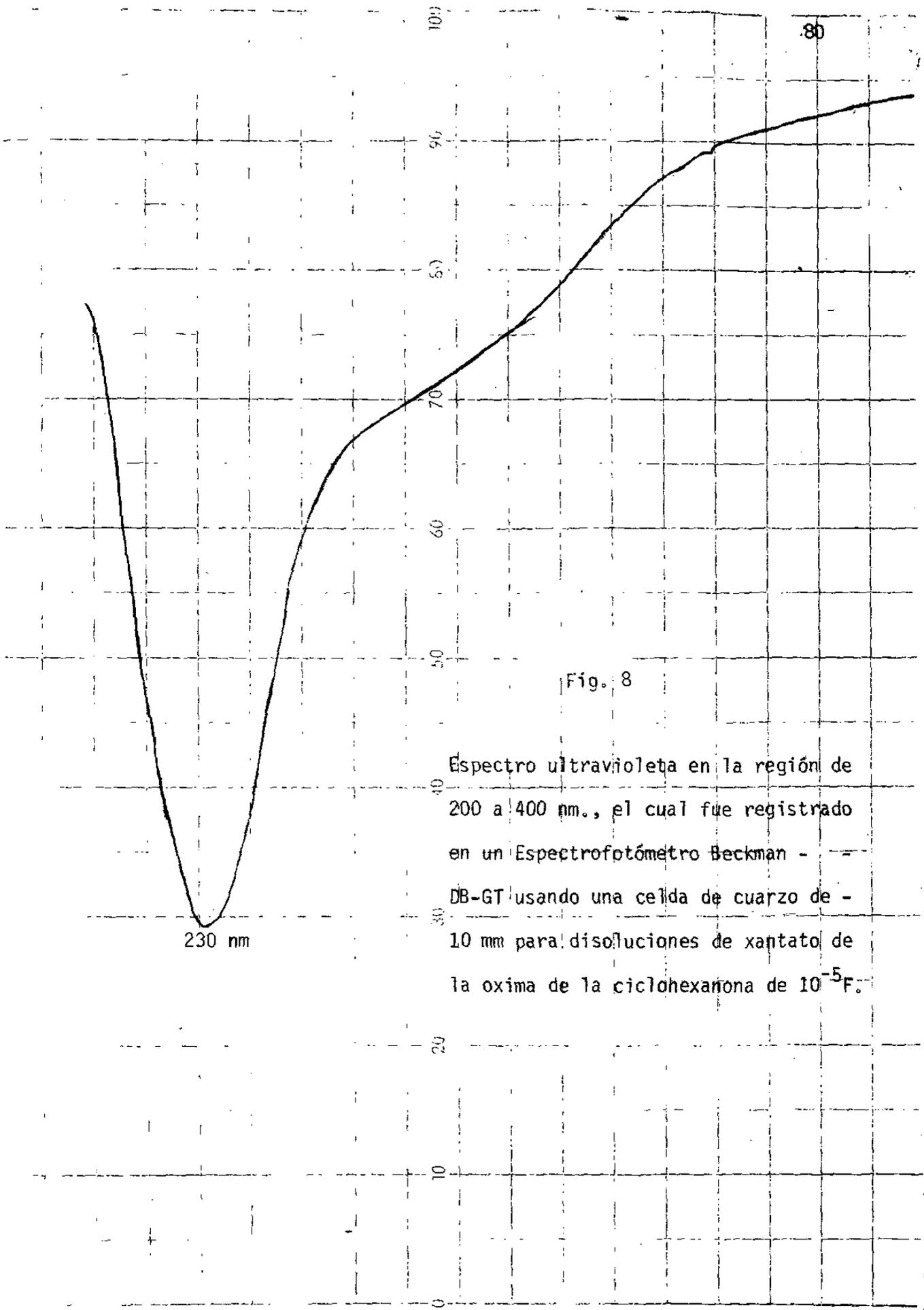


Fig. 8

Espectro ultravioleta en la región de 200 a 400 nm., el cual fue registrado en un Espectrofotómetro Beckman - DB-GT usando una celda de cuarzo de 10 mm para disoluciones de xantato de la oxima de la ciclohexanona de 10^{-5} F.

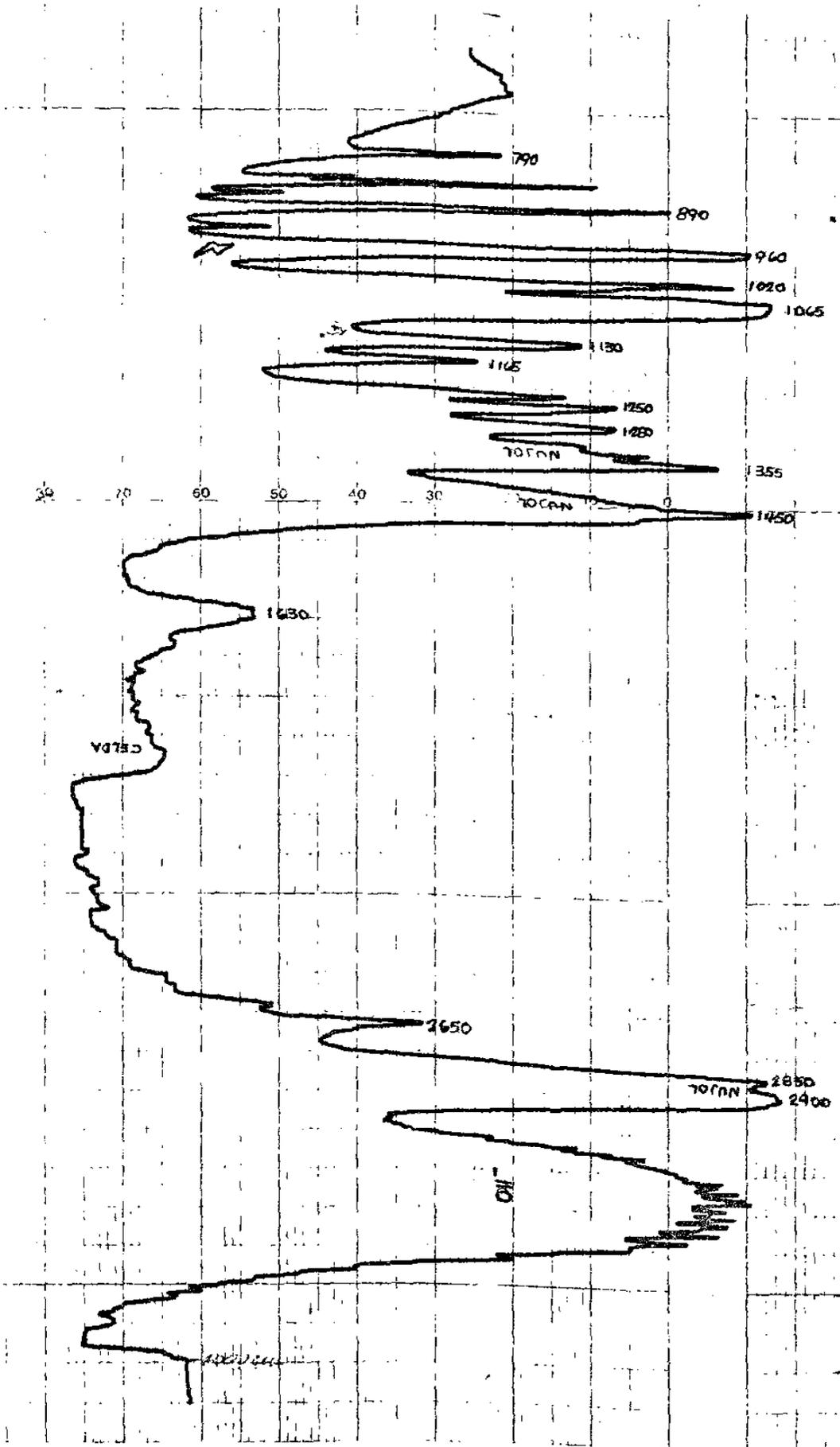


Fig. 9 Espectro (I.R.) del ciclohexano

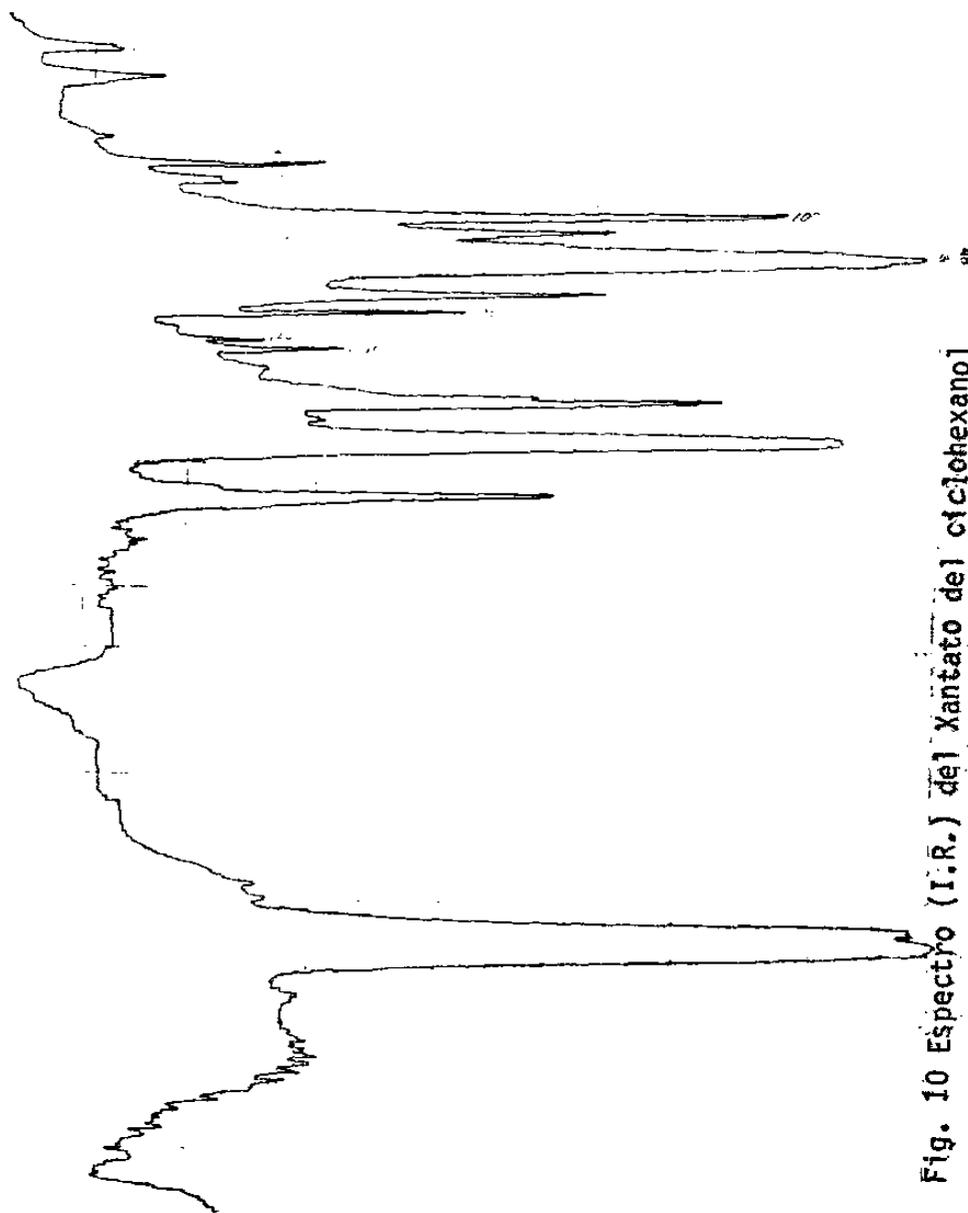


Fig. 10 Espectro (I.R.) del Xantato del ciclohexano

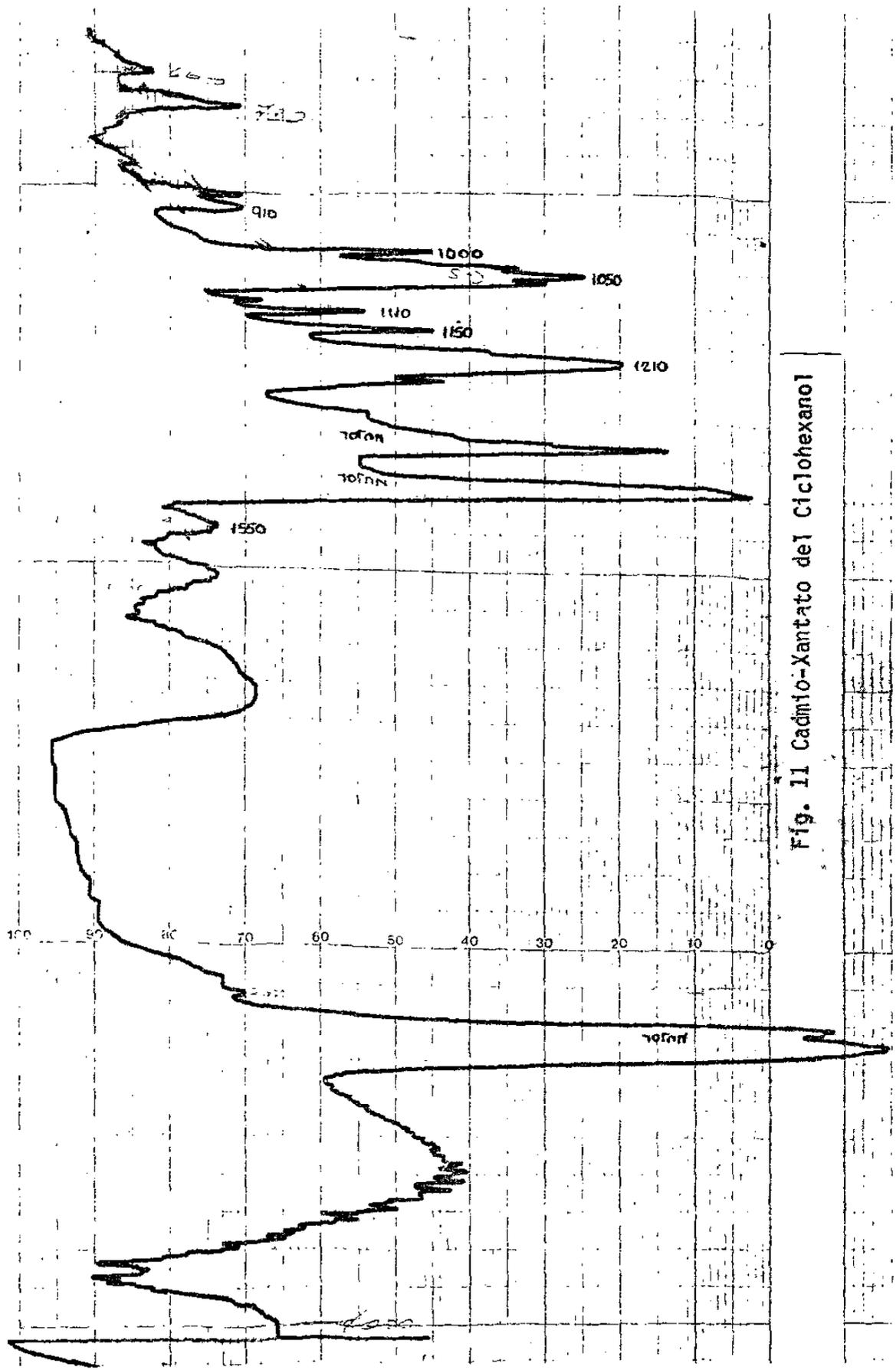


Fig. 11 Cadmito-Xantato del Ciclohexanol

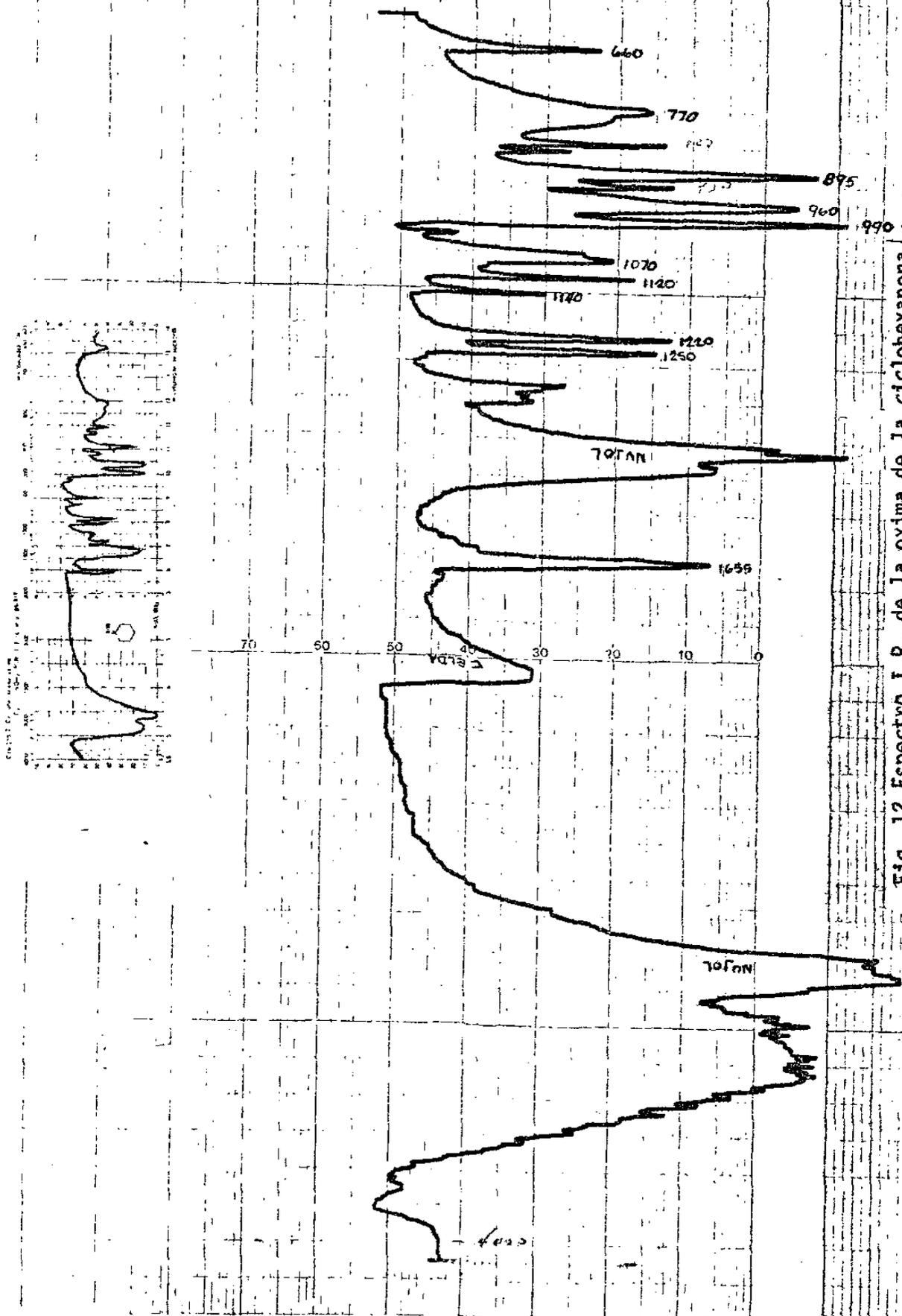


Fig. 12 Espectro I.R. de la oxima de la ciclohexanona.

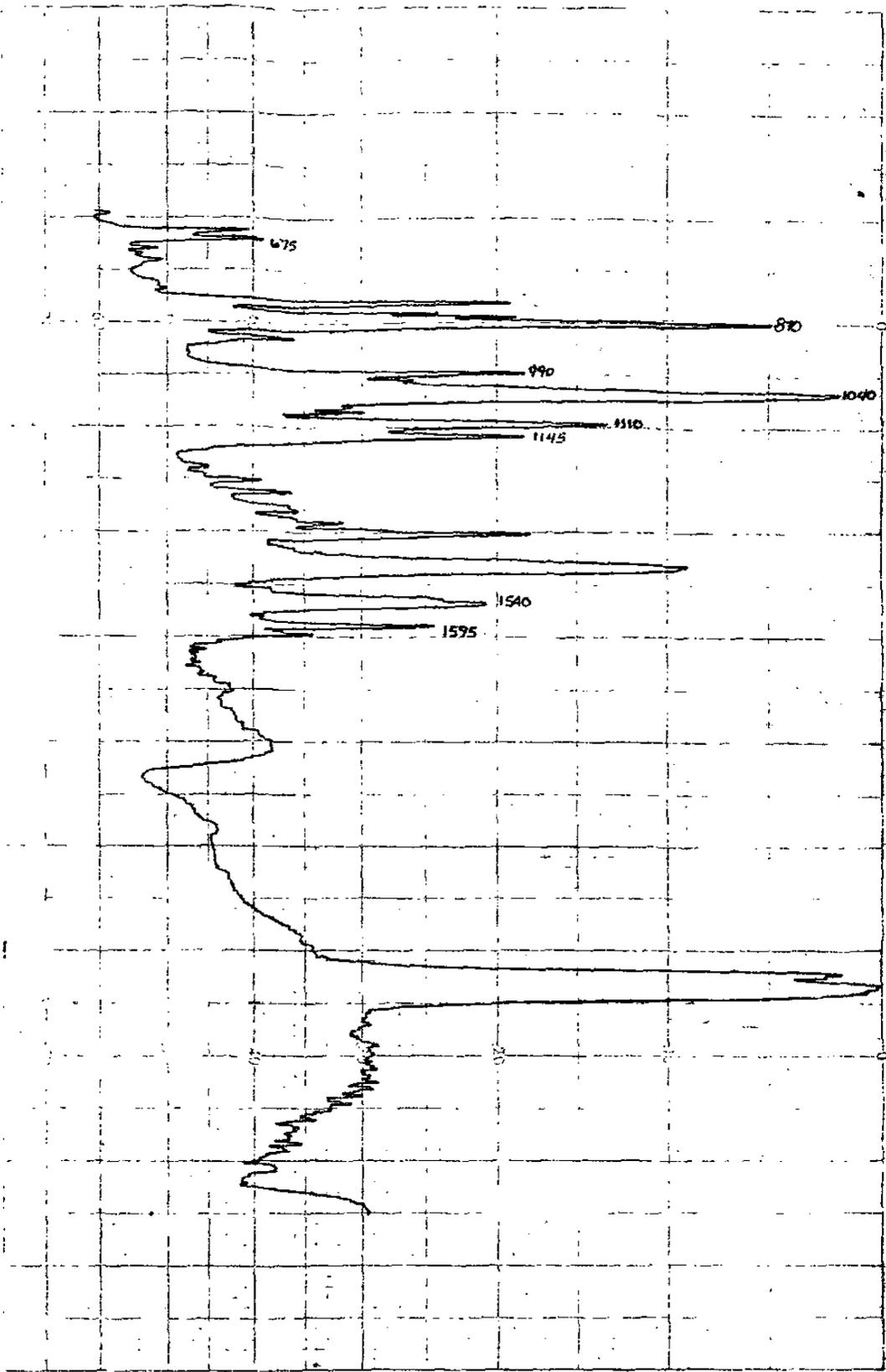


Fig. 13 Xantato de la oxima de la ciclohexanona

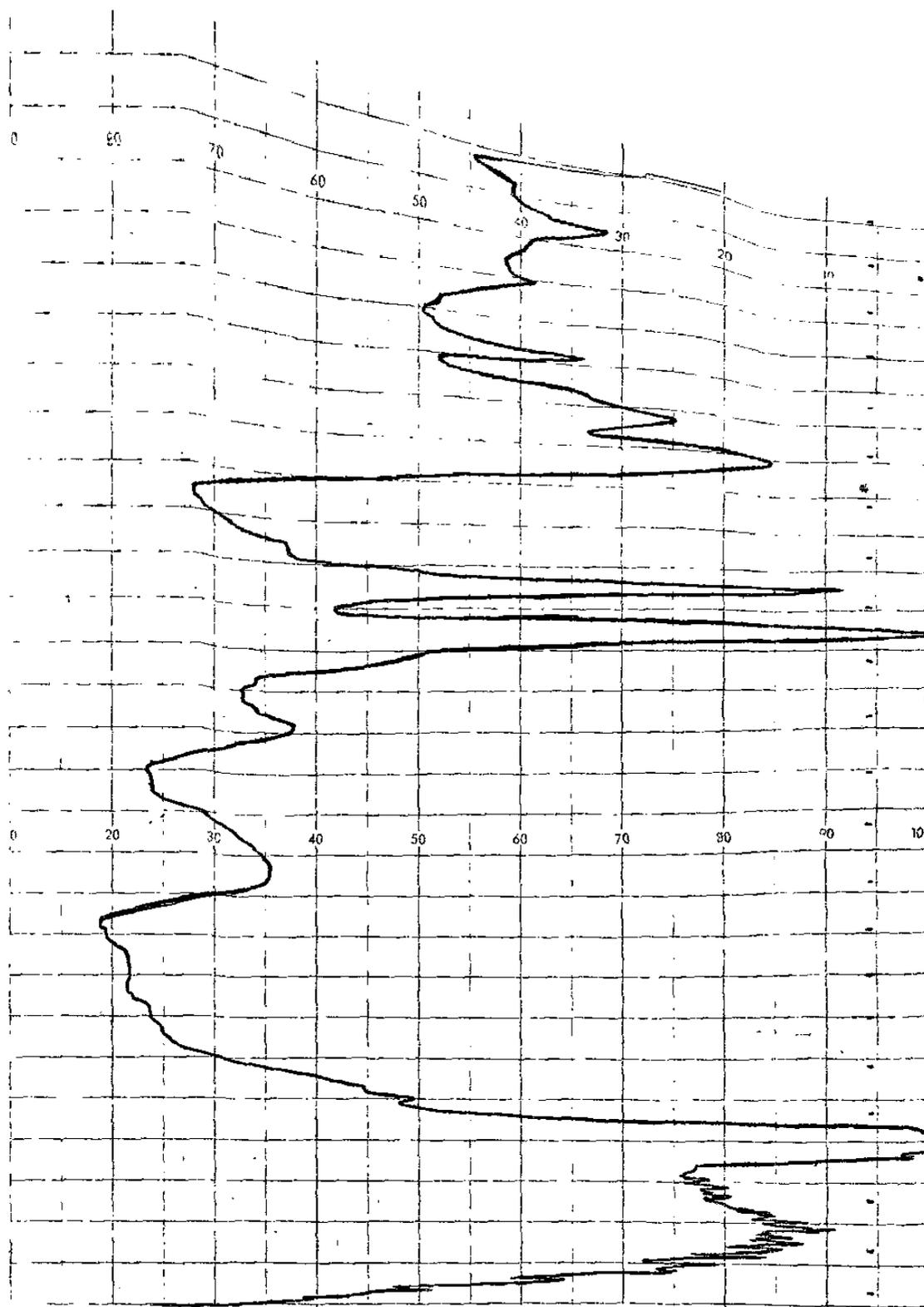
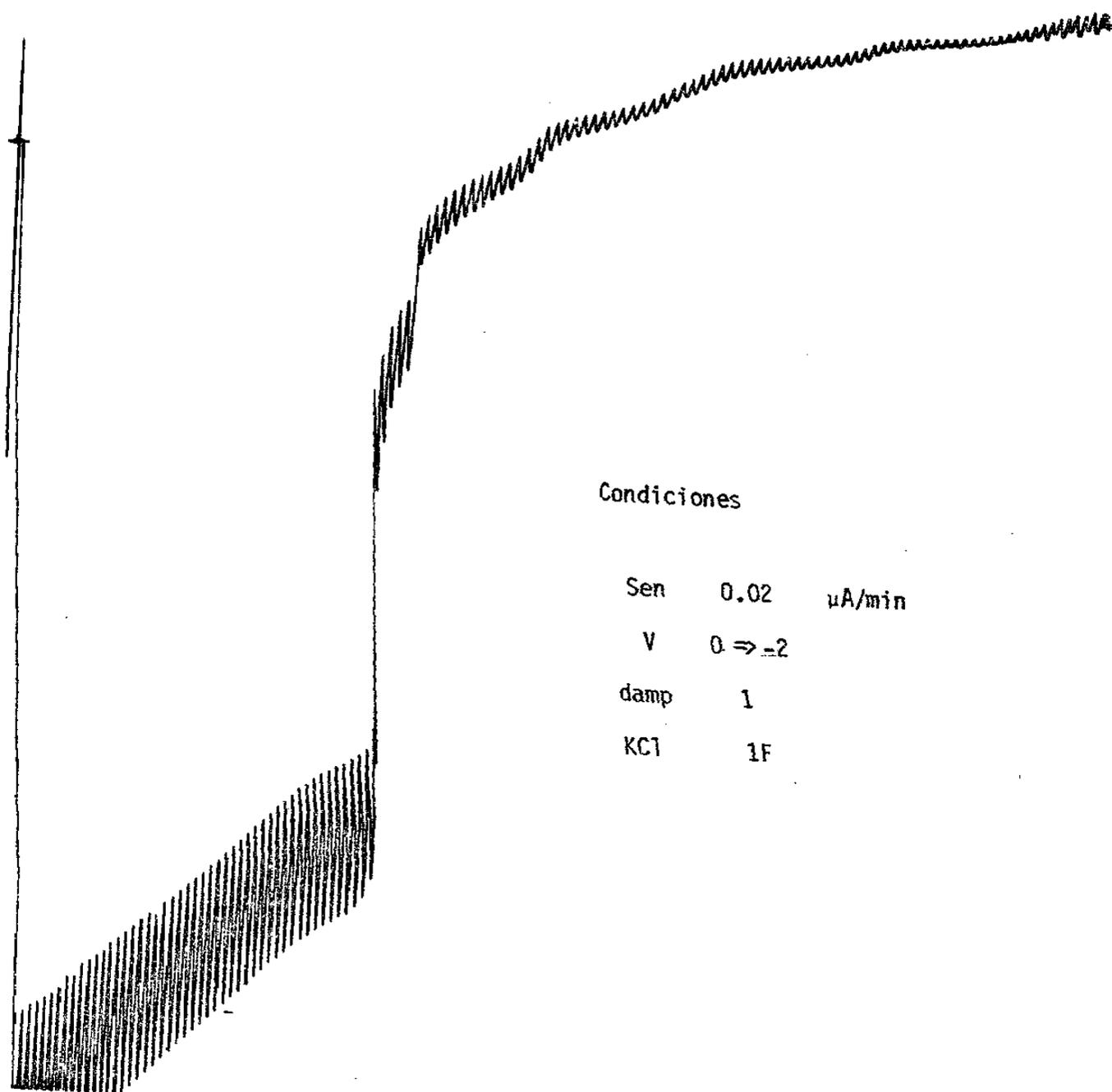


Fig. 14. Caduto-Xantato de la oxima de la ciclohexanona

Fig. 15

POLAROGRAMA DEL
XANTATO DEL CICLOHEXANOL

Condiciones

Sen 0.02 $\mu\text{A}/\text{min}$ V 0 \Rightarrow -2

damp 1

KCl 1F

Fig. 16

POLAROGRAMA DEL
XANTATO DE LA OXIMA DE LA CICLOHEXANONA

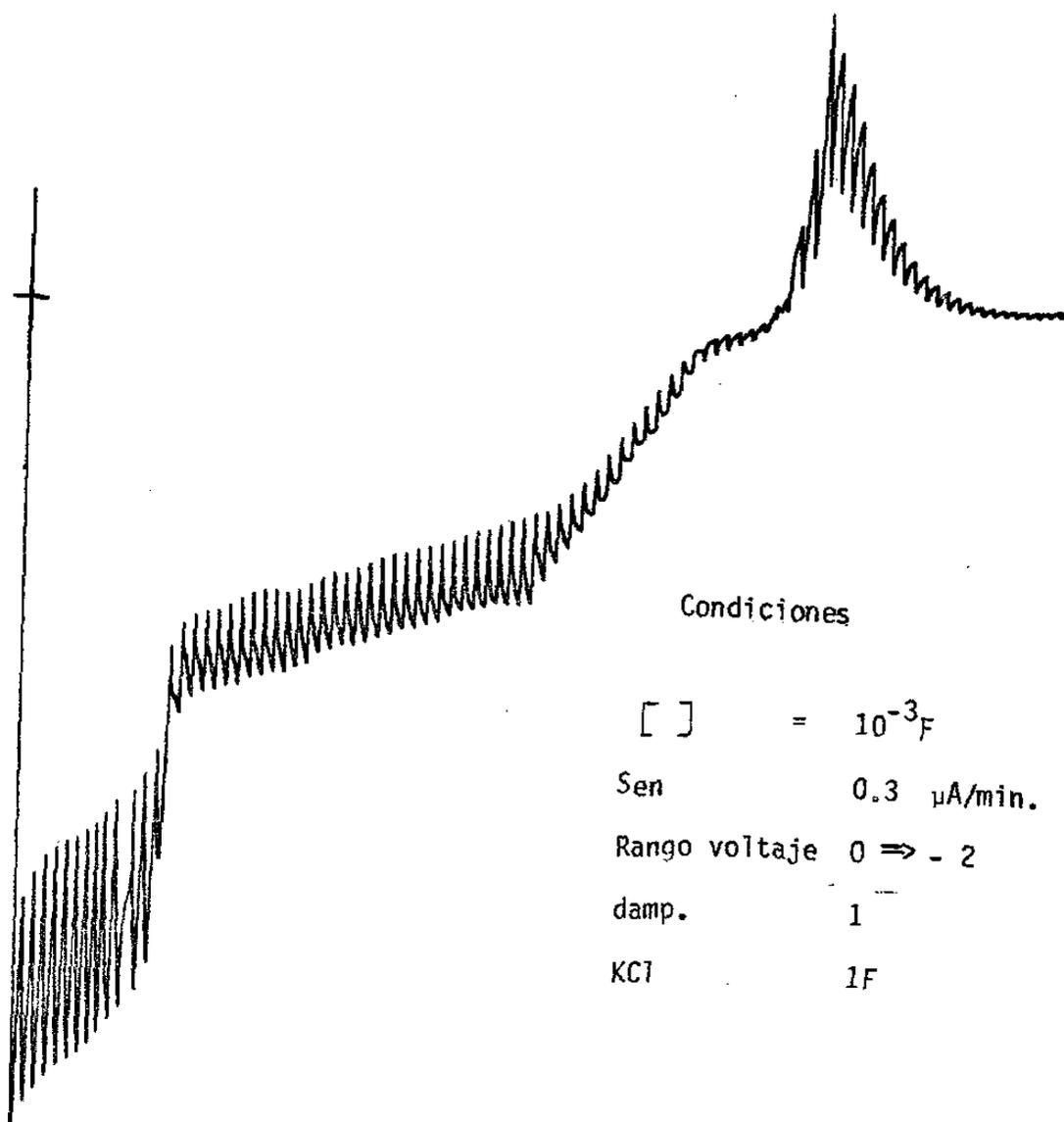


Fig. 17
POLAROGRAMA DEL
XANTATO DE LA OXIMA DE LA CICLOHEXANONA

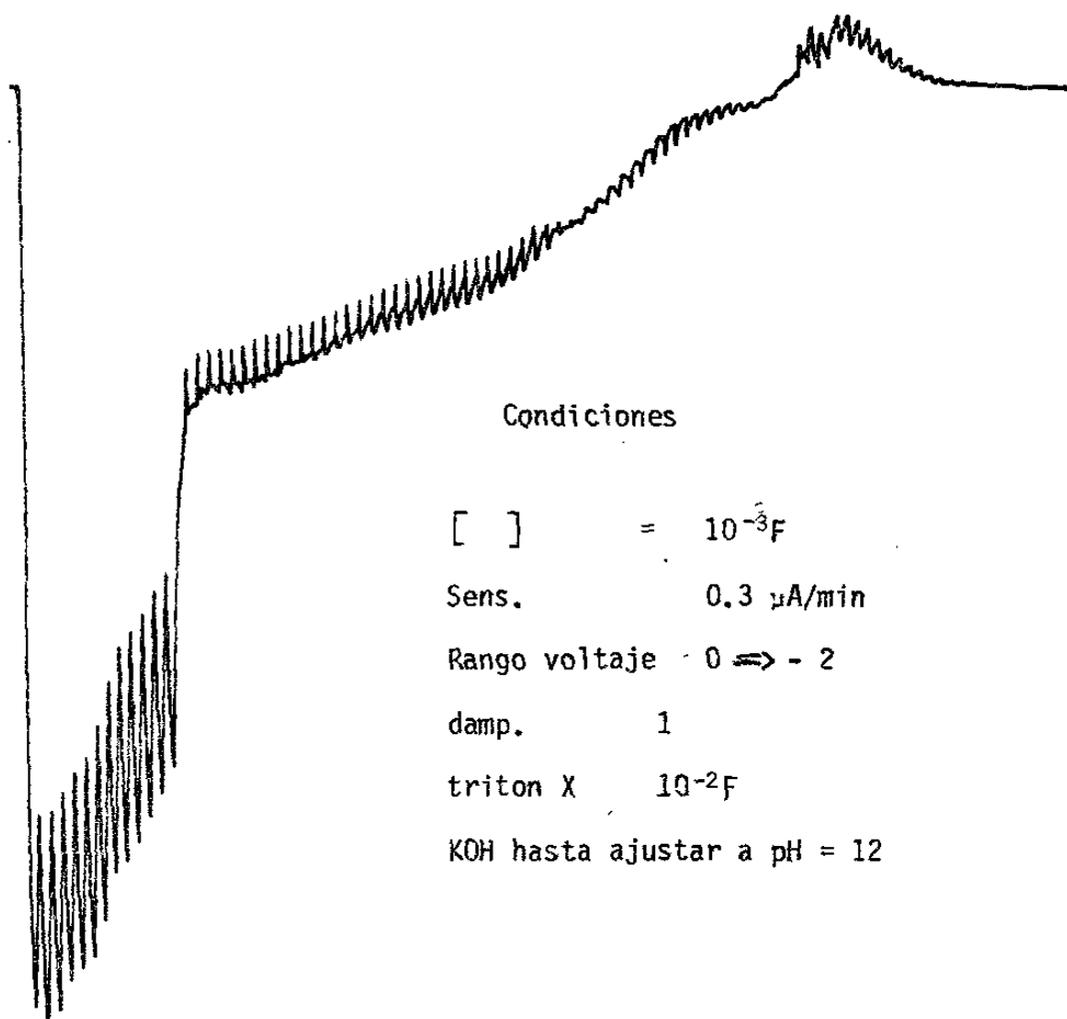
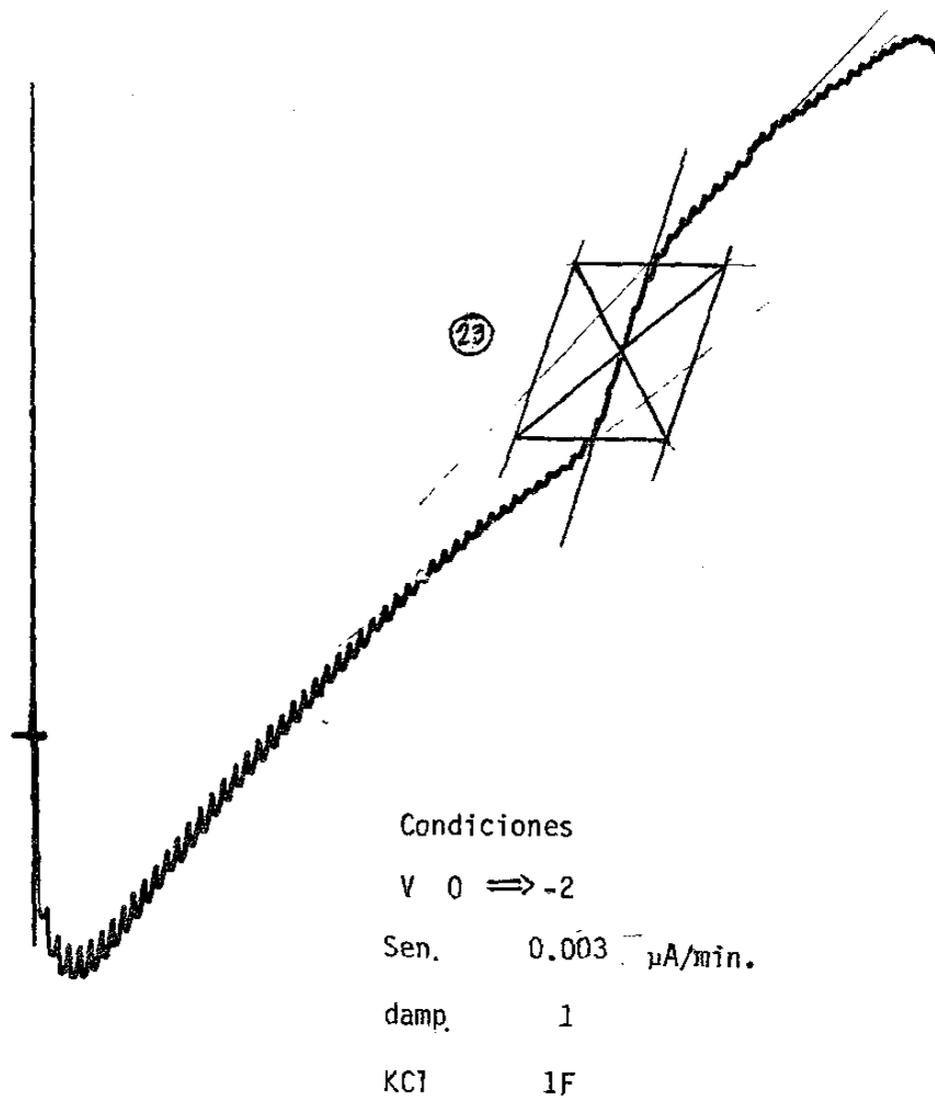
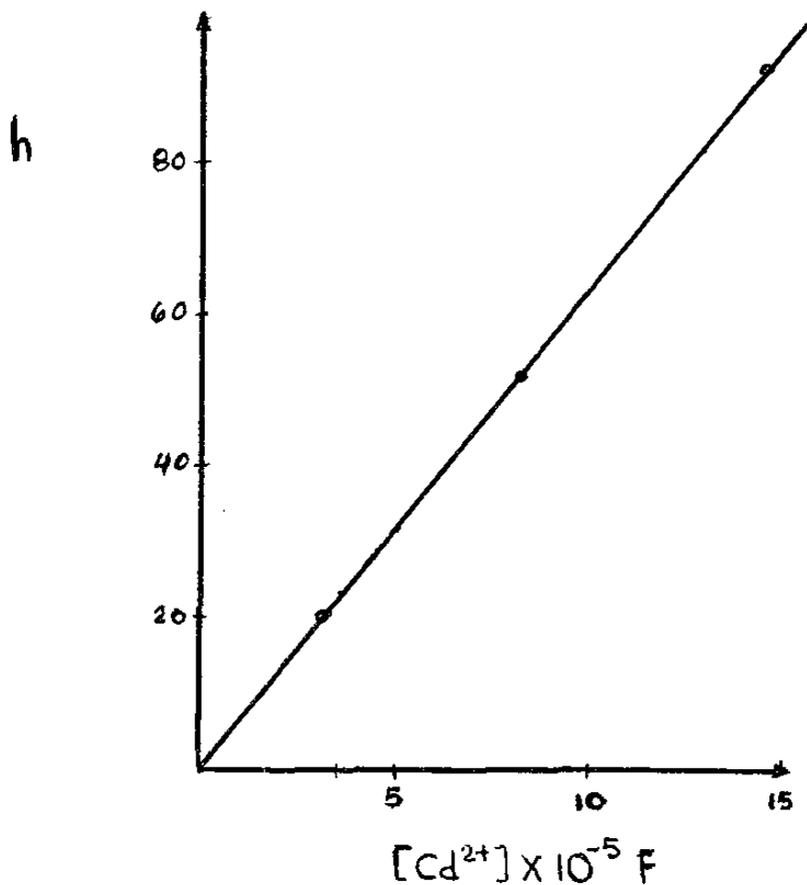


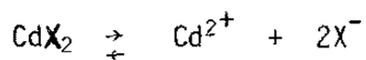
Fig. 18
POLAROGRAMA DEL
CADMIO-XANTATO DEL CICLOHEXANOL





La concentración de cadmio al equilibrio, encontrada sobre la curva de calibración es $3.5 \times 10^{-5} F$.

De esta manera si consideramos que Cd = cadmio y X = Xantato del -- ciclohexanol.



$$K_{ps} = |Cd^{2+}| |X^-|^2$$

$$|X^-| = 2|Cd^{2+}|$$

Sustituyendo queda

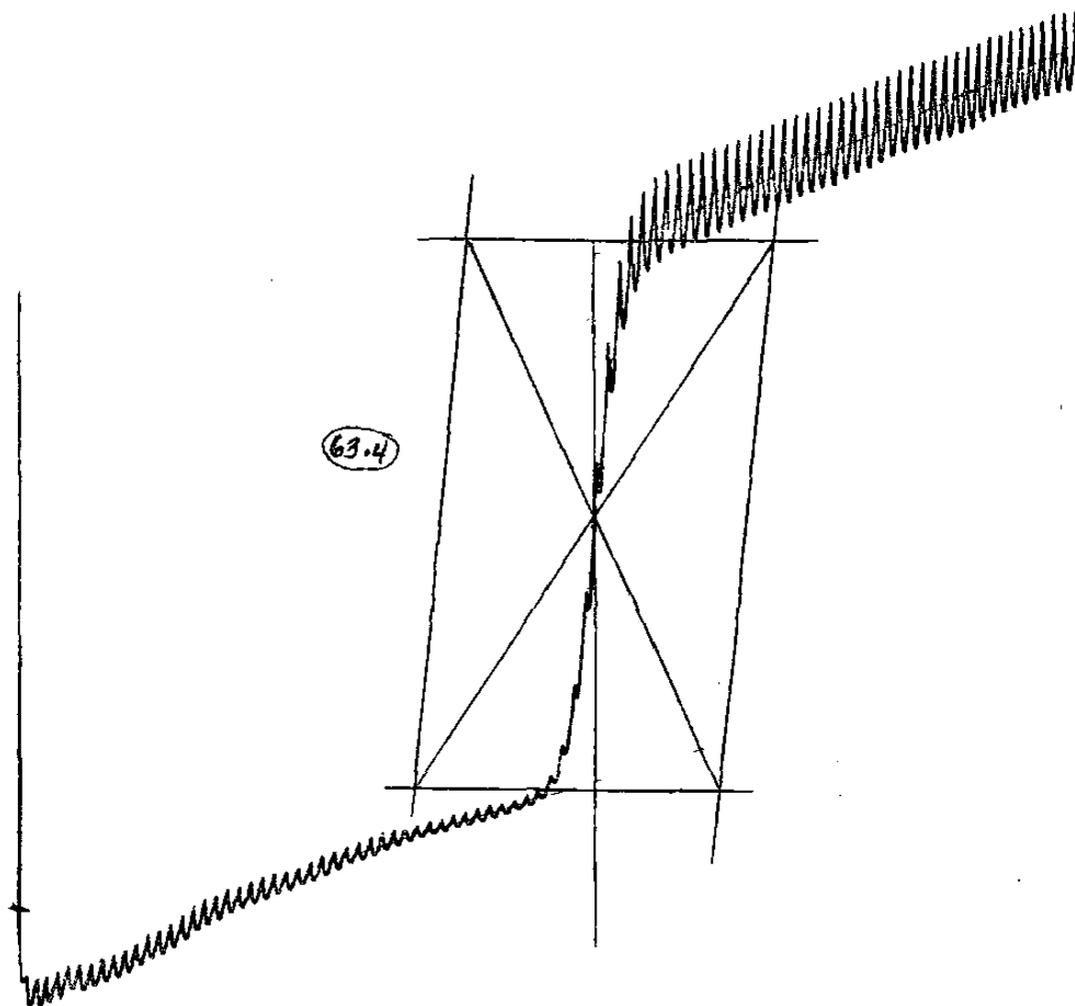
$$K_{ps} = 4|Cd^{2+}|$$

$$y \quad K_{ps} = 1.71 \times 10^{-13} \text{ mol g}^3/\text{lt}^3$$

Fig. 19

CURVA DE CALIBRACION DEL ION CADMIO POR POLAROGRAFIA

CADMIO-XANTATO DE LA OXIMA DE LA CICLOHEXANONA



Condiciones

V 0 \Rightarrow -2

Sens 0.01 μ A/min.

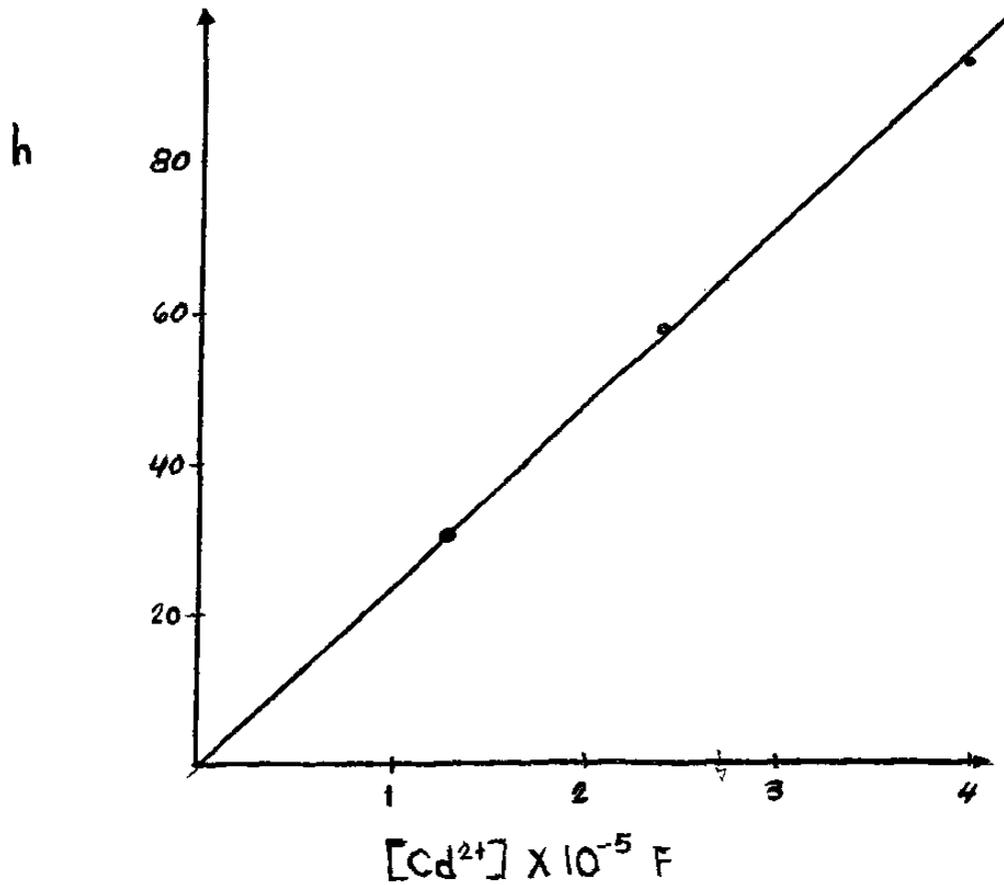
damp. 1

KCl 1F

Fig. 20

POLAROGRAMA DEL

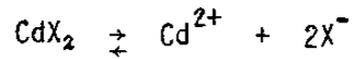
CADMIO-XANTATO DE LA OXIMA DE LA CICLOHEXANONA



La concentración de cadmio al equilibrio encontrada de acuerdo a la curva de calibración es $2.7 \times 10^{-4} F$.

Estableciendo que:

Cd = cadmio y X = Xantato de la oxima de la ciclohexanona



$$K_{ps} = [Cd^{2+}] [X^-]^2$$

$$[X^-] = 2[Cd^{2+}]$$

$$y \quad K_{ps} = 4[Cd^{2+}]^3$$

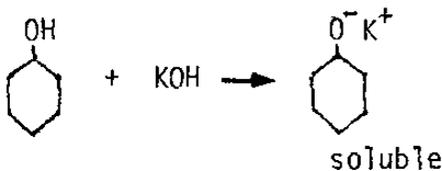
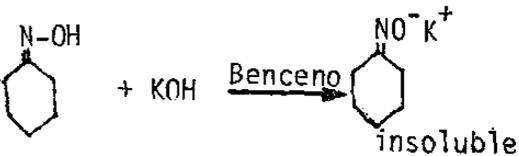
$$K_{ps} = 7.8 \times 10^{-11} \text{ mol g}^3/\text{lt}^3$$

Fig. 21

CURVA DE CALIBRACION DEL ION CADMIO

V.- C O N C L U S I O N E S

Observaciones hechas en la formación de los xantatos del ciclohexanol y de la ciclohexanona-oxima.

CICLOHEXANOL	CICLOHEXANONA-OXIMA
Se parte de un alcohol para formar el xantato	Se parte de una cetona. Aparte de que aquí es necesario formar la oxima
La sal formada en la reacción con el KOH es soluble en el medio de reacción, que es el ciclohexanol	La sal formada en la reacción con KOH es insoluble en el medio de reacción que es el benceno
	
El xantato con el KOH forma un líquido rojizo (dixantato)	No se observa nada, (aún en la capa de CCl_4)
El xantato formado es estable a las 15 hrs. de haberse formado estando en atmósfera de laboratorio (queda mucho más tiempo sin alterarse)	El xantato se descompone a las 15 hrs. transformándose en un líquido aceitoso rojizo.
El xantato sólido es anaranjado	Este es amarillo
La solución acuosa del xantato es anaranjada.	Esta es amarilla
El Cd-Xantato es de color crema y no se altera por efecto del tiempo	El Cd-Xantato es amarillo y al paso de las horas, pasa de amarillo a rojo.
Su color característico es poco pronunciado	Tiene mucho mas olor pronunciado
A las 48 horas la disolución anaranjada de xantato persistente	Aquí la solución ya casi es incolora (a la misma concentración)

El xantato seco, después de 1 Hr. en atmósfera de laboratorio es soluble	Este es poco soluble después de estar seco. La solución queda turbia, y posteriormente ya es cristalina.
Las curvas polarográficas muestran similitud al obtenerse dos ondas, solamente que a potenciales de media onda diferentes.	
La onda polarográfica no muestra máximos	Muestra un máximo polarográfico - que no pudo ser eliminado aún con eosina y a diferentes valores de pH.
Ambos dan muy buenos resultados, como colectores en las celdas de flotación. Los cuales fueron probados en una compañía local.	

VI.- B I B L I O G R A F I A

- 1.- a) Zeise, W.C., Prog. Ann., 35, 487 (1835)
b) Cross, C.F., Bevan, E.J., British Patent 8700 (1892)
- 2.- Keller, C.H., U.S. Patent 1, 554 (1925), 216
- 3.- Rao, C.H. Patel, C.C., Soc. of Mining Eng. 243-47, Sep. (1963)
- 4.- Sheka, Z.A., Kriss, J., Ukrain Acad. Sci. 135 (1959)
- 5.- Rao, S.R. Patel, C.C., J. Mines, Metals and Fuels 8,9 (1960)
- 6.- Pomianuski, A. Leja, J., Can. J. Chem. 41: 2219-30 (1963)
- 7.- Shankarnarayana, M.I. Patel, C.C., Can. J. Chem. 39 2590-92 (1961)
- 8.- Rao, S.R., Talanta 8: 746 (1961)
- 9.- Honeyman, R.T. Schrieke, R.R. Analytica Chimica Acta, 116, 345-351 (1980)
- 10.- Tsui and W. Morozowich "GLC and it PLC Determination of therapeu. Agents" Part. I, Dekker, N.Y. (1978)
- 11.- Hasty, R.A. Analyst, 102, 519 (1977)
- 12.- Majundar, K.K. J. Scient. Ind. Res. 1952, 11 B, 260; Chem. Abstr. 1953, 47, 1213 1 C
- 13.- Verma, B.C. Kumar, S., Microchim Acta 209, (1976)
- 14.- Oktawiec, M., Bergakademie, 1966, 18, 239: Chem. Abstr. 65, 1866, (1966)
- 15.- Durietz, C., Suensk Kem. tidskr. 69, 310, (1957)
- 16.- Maurice, M.J. Analytica Chim. Acta 14, 583, (1956)
- 17.- Bond, A.M.Sztajer, Z., Analytica Chim. Acta, 84, 37, (1976)
- 18.- Shankarnarayana, M.L. Patel, C.C. Analyst., 86: 98-101 (1961)
- 19.- Winter, G., Inorganic Nucl, Chem. Letters., 11: 113 - 18 (1975)

- 20.- Dux, J.P. Phifer, Lolt., *Analyt. Chem.*, 29, 1842 (1957)
- 21.- Bushell, C.H.G. Malnarich, M., *Min Engng.*, 8; 734, (1956)
- 22.- Hast, R.A., *Analyst*, 101: 828 - 29 (1976)
- 23.- Chen, H.W. Fackler, J.P., *Inorg. Chem.*, 17, 22 (1978)
- 24.- Fackler, J.P. Chen, H.W., *Synth. Inorg. Met-Org. Chem.* 8,27 (1978)
- 25.- Cram, D.J. Hammond, G.S. "Organic Chemistry" 2nd. Ed. McGraw-Hill Inc. N.Y. (1964)
- 26.- Toyo Rayon C. Ltd, Fr. Pat. # 1,334. 198; Brit, Pat # 939.828
- 27.- Dudenhov, S.V., "Fundamentos de la Teoría y la Práctica de Empleo de Reactivos de Flotación, Ed. MIR (1980)
- 28.- Boletín Informativo sobre "Tratamientos de flotación de Minerales" American Cyanamid Company (1975)
- 29.- Rao, S.R., "Xanthates and Related Compounds", M.Dekker, N.Y. 1971
- 30.- Granville, A. Finlelstein, N.P., *Trans. Instn. Min. Metall.*, 81, c1 (1971)
- 31.- Bond, A.M. Syatajer, Z., *A. Chim. Acta.*, 83: 37-46 (1976)
- 32.- Linch A.L., *Analyt. Chem.*, 23, 293-6 (1951)
- 33.- Bushell, C.H.E. Malnarich, M., *Min. Engng. N.Y.* 8: 734-7 (1956)
- 34.- Paulsen, H. Elvers, H. *Chem. Ber.* 112, 3842-3854 (1979)
- 35.- Little, L.H. Poling, G.W. Leja, J. *Can. J. Chem.*, 39,745 (1961)
- 36.- Poling, G.W. Leja, J., *Can. Met. Quart.*, 1, No.2, 109 (1962)
- 37.- Little, L.H. Poling, G.W. Leja J. *ibid.*, 39, 1783 (1961)
- 38.- Reid, E.E. "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. IV, Chem Pub. Co., N.Y. 1962
- 39.- Howarth, J. Pryer, W.R., *Frans. Inst. Rubber Ind.*, 25, 265 (1949)

- 40.- Eichhorn, J. U.S. Patent 3,284, 544 (1966)
Jogunder L., J. Polymer Sci., 5 (b), 793 (1967)
- 41.- Harpe, O.L. U.S. Patent 2681,316 (1954)
- 42.- Streitwieser, A. Heathcock, C.H. "Química Orgánica", Ed. Interamericana (1983)
- 43.- Solomons T.W.G. "Química Orgánica" Ed. Limusa, 1979.
- 44.- R.M. Silverstein and G.C. Bassler "Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, N.Y. (1967)
- 45.- Zuman, P., Nature, 165,485 (1950)
- 46.- Lund, H., Acta Chem. Scand., 13,249 (1959)
- 47.- Fieser, I.F. y M. Fieser "Química Orgánica" segunda edición, Ed. Grijalbo, S.A. (1960)
- 48.- Morrison/Boyd "Química Orgánica" Fondo Educativo I.(1976)
- 49.- Klezke, P.G., J. Chem. Soc. 29(6), 1263-6 (1964)
- 50.- Fieser, L.F. y M. Fieser. "Química Orgánica Fundamental" Ed. Reverté (1964)
- 51.- Borello, E., Proc. Intern. Meeting Mol. Spectry., 4th Bologna, 1, 365-72 (1959)
- 52.- Palm, A y H. Werbin, Can. J. Chem., 31,1004-8 (1953)
- 53.- Jerslev, B., Nature, 180, 1410-12 (1957)
- 54.- Zuman, P. Perrin, C.N. "Organic Polarography" on Interscience - Reprint (1969)
- 55.- Souchay, P., and S. Ser., J. Chim. Phys., 49,C172 (1952)
- 56.- Tyutikov, V.N. y E. Paspalev, Compt. Rend.
- 57.- Tyutikov, V.N. y L. Stefanosa, Compt. Rend Acad. Bulgare Sci., 9,4.49-52 (1956)

- 58.- Gardner, H.J., and W.P. Georgans, J. Chem. Soc. 4180 (1956)
- 59.- Kainz, G., y H. Hubber. Mikrochim, acta 337-45 (1959)
- 60.- Kimura, M., Kishido, N. Kuriki y D. Konishi Kogyo Kagaku Zasshi.,
67- (10, 1797-600) (1964)
- 61.- Katyal, M. y R.P. Singh, Current, Sci. 34 (10). 17-8 (1965)
- 62.- Goszczynski, S. y W. Zielinski, Chem Anal., 8(6), 925 (1963)
- 63.- Pietrzyk, D.J. Frank, C.W. "Química Analítica" 2a. ed. Ed. I
teramericana (1983)
- 64.- Kolthoff, I.M. "Quantitative Chemical Analysis" 4a. Ed. The Mac
Millan Co. (1969)
- 65.- Pickering, W.F. "Química Analítica Moderna" Ed. Rev.S.A. (1976)
- 66.- Skoog, D.A. West, D.M. "Análisis Instrumental" Ed. Interameri-
cana (1975)
- 67.- Ilkovic, D. Collection Czechoslov, Chem. Commum., 6,498 (1934)
- 68.- Shriner, R.L. Fuson, R.T. Curtin, D.Y. "Identificación sistemática
de compuestos orgánicos" Ed. LIMUSA- WILEY, S.A. (1966)
- 69.- Leja, J. Little, L.H. Poling G.W. trans, Inst. Min. Metall 1, Vol.
72 pp 414-423, (1963)
- 70.- Allison, S.A. "National Institute for Metallurgy" Report No. 1114
(1970)
- 71.- Fackler, J.P. Schussler, D.P. Chen. H.W., Synth. React.In.Met-Org.
Chem. 8(1), 27-42 (1978)
- 72.- Poling, G.W. Leja J. Depart. of Mining. and Metallurgy., vol. 67
2121-26 (1963)
- 73.- Pearson, F.G. Stagiak, R.B. J. Applied Spectroscopy., 12,116(1958)

- 74.- Gillam, A.E. Stern, E.S. "Electronic Absorption Spectroscopy", E.A. Publishing LTD., London, 1954
- 75.- Shíou-Chuan Sun. Holzmam R.T. Analyt. Chem. 29, 1298-300 (1957)
- 76.- Fuji, Yujiro, J. Mining Inst. Japan 70, 99 (1954)
- 77.- Brdicka, R.Z. Electrochem. 48, 278 (1942)
- 78.- Walk, I.W., "Principles of Flotation", p. 84, Australasian Inst. of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia (1938)
- 79.- Wiesner, K., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 12, 594(1947)
- 80.- Meites, L. "Hand book of Analytical Chemistry" (New York: Mc Graw Book, Co. Inc. 1963)
- 81.- Milner, G.W.C. "The principles and applications of polarography", Longmans, Green, London, 1957
- 82.- Manual del polarógrafo Sargent Mod. XV
- 83.- Kolthoff, I.M. Lingane, J.J. "Polarography" 2nd. Ed. Vol. 2(N.Y. Interscience p. Inc. , 1952)
- 84.- Meites, L. "Polarography techniques" (New York, Interscience, p. Inc. (1965)
- 85.- Lingane, J.J. Kolthoff I.M., J. Am. Chem. Soc., 61, 1045 (1939)
- 86.- Lingane J.J., Chem. Rev, 29, 1 (1941)
- 87.- Salamy, S.G. Nixon, J.C., Australian J. Chem., 7, No. 2, 146(1954)
- 88.- Rietz, C. Dv., Svensk Kem. Tidskr., 69, 310 (1957)
- 89.- Finkelstein, N.P. Levin, J., National Institute of Metallurgy, S. Africa, Project c 33/62 Report No. 42, 1966.
- 90.- Tolun, R. Kitchener, J.A., Bull Inst. Mining Metal., 73, 313(1964)
- 91.- Majima, H. Takeda., M. trans AIME, 241, 431 (1968)
- 92.- Woods, R., Journal of Physical Chemistry, vol. 75, No. 3, 1971.

- 93.- Biegler, T. Woods, R., J. Electroanal. Chem., 20,347 (1969)
- 94.- Lisoval A.P., C.A. 1070 (1963)
- 95.- Hirschkind, Ibid. 119, 968 (1925)
- 96.- Shcherbakova, E.A. Zavodskaya Lab. 4 1053-61 (1935)
- 97.- Sarwar, M. Hamdanp, S. P. Ahmad, I., Mikrochim, Acta 4,573-6(1971)
- 98.- Mitchell, J. Smith, D.M. "Aquametry" N.Y. Interscience Pub (1948)
- 99.- Callan, t. Strafford, N.J. Soc. Chem. Ind., 43, 1-8 (1924)
- 100.- Lieber, Eugene, Whitmore, W.F., Ind. Eng. Chem.,Anal.Ed.7,127,1935
- 101.- Matuszak, M.P., Ibid., 4,98 (1932).
- 102.- Leco Corporation, Manual de operación, Mod. 532-000
- 103.- Manual de operación Karl Fischer (Acuametry) Mod. 1002-A
- 104.- Klein, E. Keith, J. Norman, I., J. Phys. Chem. 64, 1966 (1960)
- 105.- Gorlovski, S.I. Enriquecimiento de menas 1956, No. 6
- 106.- Fundamentos de la teoria y la práctica de empleo de Reactivos de -
Flotación pag. 20
- 107.- Plasksin, I.N. Shafeev, R. Sh. Chanturial, V.A. Academia de las -
Ciencias de la U.R.S.S., 1960, Tomo 132, No. 2.
- 108.- Jerslev, B., Nature, 180, 1410-12 (1957)

DATOS BIOGRAFICOS

Nombre: Juan Manuel Cuevas Martinez

Fecha y lugar de nacimiento: 21 de diciembre de 1949, Monterrey, N.L.

Nombre de los padres: Evaristo Cuevas Olivo y Eva Martínez de Cuevas

Institución: Facultad de Ciencias Químicas U.A.N.L.

Grado: Licenciatura

Título: Químico Industrial

Trabajos realizados:

- Asistente a un sinnúmero de pláticas referentes a la ciencia y a la docencia, en las áreas de pedagogía y química, tanto pura como aplicada.
- Ponente en el XIII Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada, Tijuana, B.C. (1978) "Producción de una serie de video-cassettes para la enseñanza de la química analítica"
- Ponente en el I Congreso Nacional de Educación en el área de la Química, Cuernavaca, Morelos- (1981) "Utilización de video-cassettes en la enseñanza de la Química Analítica"
- Ponente en el XVII Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada. México, D.F. (1982) "Xantatos caracterización por pruebas de flotación y evaluación de pkps para metal-xantato"
- Ponente en el III Congreso Nacional de Educación en el área de la Química. Monterrey, N.L.(1983)

"Experimentos en cátedra como un apoyo didáctico para enseñar química analítica"

- Ponente en el XVIII Congreso Nacional de Química pura y aplicada. Coatzacoalcos, Ver. (1983).

"Técnica de análisis de azufre usando un horno de inducción"

- Ponente en el XVIII Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada. Coatzacoalcos, Ver. (1983) "Obtención del xantato de la oxima de la ciclohexanona".

- Elaboración de libros de texto para el Departamento de Química Analítica, Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L.

a) Instructivo de prácticas de Análisis Químico Cualitativo

b) Instructivo de Prácticas de Química Analítica III

c) Instructivo de prácticas de Química Analítica IV

d) Química Analítica I

e) Química Analítica II

Experiencia Docente:

De 1972 a la fecha como maestro de tiempo completo en la Fac. de Ciencias Químicas, U.A.N.L.

Becas Recibidas: maestro de tiempo parcial en la UDEM e ITESM
Beca de CONACYT para estudios de maestría

Experiencia en la
industria:

- Laboratorios de FF.CC. N. de M. (Monterrey, N.L.)
- Laboratorio de la Cía. Fundidora de Fierro y Acero (Monterrey, N.L.)
- Laboratorio Central de H y CP (México, D.F.)

