

521



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE PIGMENTOS BLANCOS



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a:

FRANCISCO DELGADO RAMIREZ

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

CAPITULO I .

Introducción	1
--------------------	---

CAPITULO II. ANTECEDENTES:

1. El zinc	6
1.1. Propiedades físicas y químicas	9
2. Óxido de zinc	12
2.1. Antecedentes históricos	14
2.2. U s o s	16
2.2.1. Óxido de zinc en pinturas	18
2.2.2. Óxido de zinc en el fotocopiado	19
2.2.3. Óxido de zinc en la cerámica	20
2.2.4. En la industria textil	21
2.2.5. Óxido de zinc en lubricantes	21
2.2.6. Otros usos del óxido de zinc	22
2.3. O b t e n c i ó n	23
2.4. Especificaciones	24
3. Sulfuro de zinc	27
3.1. Antecedentes históricos	28
3.2. U s o s	29
3.2.1. Otros usos	31
3.3. O b t e n c i ó n	32
3.4. Especificaciones	34
4. L i t o p ó s	35
4.1. Antecedentes históricos	37
4.2. U s o s	37
4.2.1. Otros usos	39
4.3. O b t e n c i ó n	39
4.4. Especificaciones	41
5. Carbonato de zinc	43
5.1. Antecedentes históricos	44
5.2. U s o s	45

5.3.	O b t e n c i ó n	46
5.4.	Especificaciones	46
6.	Silicato de zinc	47
6.1.	Antecedentes históricos	48
6.2.	U s o s	48
6.3.	O b t e n c i ó n	49
6.4.	Especificaciones	50
7.	fosfato de zinc	51
7.1.	U s o s	52
7.2.	O b t e n c i ó n	53
7.3.	Especificaciones	53

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL.

1.	OXIDO DE ZINC	
1.1.	Técnica de síntesis	54
1.2.	Rendimiento	55
1.3.	A n á l i s i s	56
1.3.1.	Oxido de zinc	56
1.3.2.	Humedad y materia volátil	59
1.3.3.	Sulfatos	60
1.4.	Especificaciones	60
2.	SULFURO DE ZINC	
2.1.	Técnica de síntesis	61
2.2.	Rendimiento	62
2.3.	A n á l i s i s	63
2.3.1.	Sulfuro de zinc	63
2.3.2.	Humedad y materia volátil	66
2.3.3.	Determinación de sulfatos	67
2.4.	Especificaciones	68
3.	L I T O P O N	
3.1.	Técnica de síntesis	69
3.2.	Rendimiento	70
3.3.	A n á l i s i s	71
3.3.1.	Sulfuro de zinc	71

1.3.2.	Humedad y materia volátil	73
1.3.3.	Sulfato de bario	74
1.4.	Especificaciones	74
4.	CARBONATO DE ZINC	
4.1.	Técnica de síntesis	75
4.2.	Rendimiento	75
4.3.	A n á l i s i s	76
4.3.1.	Carbonato de zinc	76
4.3.2.	Humedad y materia volátil	78
4.3.3.	Determinación de sulfatos	79
4.4.	Especificaciones	80
5.	SILICATO DE ZINC	
5.1.	Técnica de síntesis	81
5.2.	Rendimiento	81
5.3.	A n á l i s i s	82
5.3.1.	Silicato de zinc	82
5.3.2.	Humedad y materia volátil	84
5.3.3.	Determinación de sulfatos	85
5.4.	Especificaciones	85
6.	POSFATO DE ZINC	
6.1.	Técnica de síntesis	86
6.2.	Rendimiento	86
6.3.	A n á l i s i s	87
6.3.1.	Fosfato de zinc	87
6.3.2.	Humedad y materia volátil	89
6.3.3.	Determinación de sulfatos	90
6.4.	Especificaciones	90
 CAPITULO IV. PANORAMA ECONOMICO		
1.	Indicadores económicos seleccionados	91
1.1.	Datos de importación	91
1.2.	Datos de exportación	92
1.3.	Datos obtenidos del mercado	93

CAPITULO V. PRUEBAS PARA LOS PIGMENTOS

1.	PRUEBAS PARA LOS PIGMENTOS	
1.1.	Absorción de aceite	97
1.2.	Absorción de agua	97
1.3.	Color	97
1.4.	Resistencia a la luz	98

CAPITULO VI. CONCLUSIONES

Conclusiones	100
--------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	104
--------------------	-----

T E S I S

SINTESIS DE PIGMENTOS BLANCOS DERIVADOS DEL IINC

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

La producción de pigmentos no solamente blancos, sino de casi todos los colores, reviste mayor importancia debido a su utilidad prácticamente necesaria en todas las ramas de la industria.

Precisamente por ese uso en gran escala a que son sometidos los pigmentos y dado que en su mayoría estos productos son de importación y muchas de las veces resultan poco accesibles económicamente hablando, es que se presenta la necesidad de buscar y de encontrar fuentes alternas que permitan lograr su obtención, previendo por supuesto que estas alternativas cumplan y estén acordes con las condiciones actuales que vive el país, en donde si bien se cuenta con materias primas suficientes, ni la economía ni la tecnología existentes nos permiten colocarnos en la posición que mantienen los países de donde se adquieren los productos terminados; es por esto que el encuentro de dichas al-

ternativas en todo lo que a nuestro país concierne, crea -
prioritariamente un requerimiento esencial para apoyar su
completo desarrollo.

El tema que en este caso interesa, es la "SINTESIS DE PIG-
MENTOS BLANCOS DERIVADOS DEL ZINC", en la inteligencia de
que pigmento es cualquier sustancia blanca o fuertemente -
coloreada insoluble, la cual puede ser dispersa en su tota-
lidad en un vehiculo para impartir color u opacidad (1) --
(39).

Los pigmentos son principalmente empleados en pinturas de
varios tipos (34); en tintas para imprimir, en cerámicas -
(41), cosméticos, lacas y esmaltes, ceramos dentales(42),
en la industria textil (5) así como en la industria del cau-
cho (vulcanización) (44), en pantallas de televisión, en me-
dicina (35), como reactivo de laboratorio y, mezclado con
otros productos químicos se encuentra una amplia gama de -
aplicaciones.

El principal pigmento blanco cubriente, es el dióxido de -
titanio. Otros pigmentos blancos cubrientes son: óxido de
zinc, sulfuro de zinc, litopón o lotopona, óxido de antimo-
nio y pigmentos de plomo como el carbonato básico, el sil-
icato y el sulfato básico.

Existen también, muchos otros compuestos ya sea naturales o sintéticos que pueden usarse como pigmentos blancos; sin embargo, tienen como inconveniente muy marcado su insuficiencia cubriente u opacificante, por lo que se emplean mejor como "cargas" (3):

Algunos ejemplos de tales compuestos son:

- Carbonato de calcio
- Silicato de magnesio (talco)
- Sulfato de bario
- Sílicas naturales y sintéticas
- Micas, etc.

Otros compuestos como los del plomo, son ahora poco deseables a causa de su toxicidad por demás sabida, razón por la que no se ocupará de ellos.

Para seleccionar o elegir los compuestos de zinc que tienen capacidad como pigmentos blancos, se tomó en cuenta la relativa abundancia del metal en nuestro país y la aplicación industrial de cada uno de ellos aunados a los obstáculos encontrados en otros pigmentos, como lo son la insuficiencia cubriente y opacificante o bien su toxicidad.

Los pigmentos a sintetizar son los siguientes:

- Óxido de zinc, segundo en importancia después del óxido de titanio.
- Sulfuro de zinc
- L i t o p ó n
- Carbonato de zinc
- Silicato de zinc
- Fosfato de zinc

De las propiedades tanto físicas como químicas, historia e información actualizada de los compuestos a sintetizar, se da un panorama más detallado en el Capítulo II, así como de sus usos más comunes en nuestro país.

La aplicación de las técnicas de síntesis de cada uno de los compuestos, de las que mejores resultados se obtienen, su análisis químico, condiciones y ensayos, se encuentran en el Capítulo III que es la parte experimental del trabajo.

En el Capítulo IV, se hace un análisis económico, con el fin de proponer la producción de estos pigmentos en el país.

Se trata también, de dar un balance entre los requerimientos y/o necesidades de los pigmentos sintetizados y su producción a nivel industrial.

En el Capítulo V se habla con mayor detalle de las pruebas más comunes hechas a los pigmentos para aceptarlos como tales.

Los comentarios al tema y las conclusiones finales del trabajo se amarran en el Capítulo VI.

Se trata con este trabajo de iniciar una serie de estudios prácticos, enfocados hacia el establecimiento de técnicas-sintéticas de pigmentos inorgánicos.

CAPITULO II

[ANTECEDENTES]

1. EL ZINC (3) :

El zinc como elemento es relativamente poco abundante en la naturaleza, pero es bien conocido desde hace muchos años debido a que se encuentra en depósitos localizados y a que se obtiene fácilmente a partir de sus minerales. El zinc forma parte de numerosos minerales, entre los cuales se encuentran la blenda de zinc y la wurtzita que difieren solamente en su estructura [ZnS], la smithsonita o calamina [$ZnCO_3$], la willenita [Zn_2SiO_4] y la cincita [ZnO] (2).

Este nombre de origen alemán parece derivarse de Zinken -- [diente, pda] y haber sido dado al metal por el aspecto dentado de las incrustaciones que se forman en los hornos o bien por la forma de algunos de sus minerales. Según las investigaciones más recientes, se relaciona dicho nombre con la voz persa "Zeng", que significa piedra o mineral de donde se ha tomado para designar el metal.

El zinc metálico fué conocido en Europa algo más tarde -- que otros metales análogos como el bismuto y el antimonio. El conocimiento que de dicho metal tuvieron los indios y chinos se remonta por el contrario, a los tiempos más remotos, asimismo, debieron conocerlo los griegos. Por -- Dinócrides (80 años d.C.) se sabe que la cadmia (Sx de de zinc impuro), que a la par de las aleaciones del - cobre era muy conocida, se obtenía de un mineral parecido a la pirita. Hasta el siglo XV no vuelve a aparecer el - nombre de zinc y más tarde, fue cuando Paracelso tuvo co- nocimiento de alguna de las propiedades de dicho metal. - No obstante, la confusión entre el metal y el mineral así como con otros metales duró por espacio de mucho tiempo. - No fué sino hasta mediados del siglo XVII, cuando se de - mostró que la calamina era un mineral de zinc; a partir - de ahí, se sucede una serie de experimentos encaminados a la obtención del metal a partir de sus minerales como la - blenda y la calamina.

Ejemplos de estos experimentos son los de la obtención - del zinc a partir de la calamina por medio del flogisto, - o bien por reducción de la misma o por la obtención del - metal a partir de la blenda en hornos semejantes a los en - pleados en la industria del vidrio, etc.

Hacia finales del siglo XVIII y principios del XIX, en la región de Silicia (Europa central), se descubre el método en que se basa el procedimiento modernamente utilizado para la obtención del zinc. La explotación a gran escala, empezó a funcionar con diez hornos de destilación en mayo de 1809, dándosele menor impulso a medida que la sobreproducción y los precios bajos hacían quebrar a las pequeñas empresas. No fué sino hasta mediados del siglo pasado, cuando se iniciaron las verdaderas explotaciones industriales de franklinita y silicita en Norteamérica, destinadas a la fabricación del blanco de zinc. Al paso del tiempo, gracias al desarrollo y perfeccionamiento de los métodos de preparación y a la difusión de estos métodos perfeccionados, se ha obtenido mayor provecho de los minerales del metal.

A la fecha, no se ha dejado de efectuar tentativas dirigidas a modificar la industria del zinc. De los intentos más recientes se puede mencionar al de obtener el metal por medios electrolíticos, valiéndose de disoluciones o materiales en fusión, pero no ha podido realizarse de manera que resulte económica; no obstante, sabemos la influencia que actualmente tiene el horno eléctrico en la metalurgia del zinc.

La producción del metal en México, ya era considerable en la primera década del presente siglo, llegando casi a las 100 mil toneladas cortas. El principal productor de zinc es el estado de Nuevo León, en el que el mineral se presenta principalmente en forma de carbonato. En Xochiapulco y Xochitlán en Puebla, se encuentra blenda que contiene hasta un 50% de zinc. En San Luis Potosí, han sido descubiertas minas en las cercanías de Charcos, Matehuala y Maroma. En el estado de Chihuahua hay yacimientos ricos que contienen un promedio de 25% de plomo y 30% de zinc. En Taxco (Guerrero), Mazapil, Sombrerete y Plateados (Zacatecas), aparecen grandes cantidades de blenda asociada con ricos minerales argentíferos, lo mismo que en Parral, Chih. (36).

En Soquillas y Saltillo en el estado de Coahuila, es muy activa la explotación del carbonato. Cantidades considerables de este mineral fueron exportadas mensualmente de Monterrey y de Conchas River (3).

1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS (2) :

El zinc es un metal blanco de aspecto lustroso pero que

es opaca fácilmente, dúctil y maleable, punto de fusión = 419°C, punto de ebullición = 907°C, es singularmente volátil para ser metal pesado, volatilidad que aumenta entre los 285 y 350°C en presencia de cloruro o bien del óxido de zinc. El cadmio se encuentra generalmente asociado al zinc en sus minerales pero en cantidades pequeñas. Desde el punto de vista práctico, los minerales de zinc más importantes son el carbonato y el sulfuro. Calentando cualquiera de ellos en presencia de aire se obtiene el óxido, que puede reducirse generalmente con coque, al metal, que puede separarse por destilación y si la cantidad de cadmio (p. eb. = 767°C) se encuentra presente en concentraciones apreciables, puede ser separado por destilación fraccionada, ya que los puntos de ebullición de ambos metales son bastante diferentes. Otro método consiste en disolver el óxido en ácido y electrodepositar el metal.

El zinc reacciona con ácidos no oxidantes con liberación de hidrógeno y formación del ión divalente. El zinc se disuelve también, en bases fuertes debido a su tendencia a formar iones zincato, reacciona fácilmente con oxígeno por calentamiento para formar el óxido, reacciona directamente con los halógenos, el azufre y otros no metales tales como: fósforo, selenio, etc.

El zinc forma numerosas aleaciones, algunas de las cuales, como el bronce, poseen una gran importancia desde el punto de vista técnico. Otra característica importante del zinc es la de reaccionar con gran número de compuestos orgánicos formando los respectivos derivados (compuestos orgánicos metálicos); también forma compuestos de coordinación (iones complejos). Se ha encontrado además, que el zinc es un constituyente esencial de varias enzimas.

2. OXIDO DE ZINC :

- Sinónimos :

- a) pigmento blanco 4(77947) (ref.4)
- b) Blanco de zinc
- c) Blanco de China
- d) Flores de zinc
- e) Lana filocéfica

- Fórmula :

a) ZnO Peso molecular = 81.38

- Composición (% en peso) :

a) Zn ----- 80.34% O ----- 19.66

- Propiedades físicas :

a) Apariencia	Fino polvo blanco.
b) Densidad	5.6
c) Índice de refracción	2.01
d) Poder colorante	210
e) Absorción de acéite (g/100 g.)	10 a 25
f) pH	7.2
g) Punto de fusión(°C)	1975

hi	Dureza (Moh)	4+
ii	Tamaño de partícula (micrómetros).	0.2

El óxido de zinc (ZnO) es el compuesto corriente del zinc con el oxígeno, se encuentra en la naturaleza en estado impuro como cincita. El óxido de zinc debe su apariencia blanca a su fino tamaño de partícula, ya que los cristales individuales son incoloros cuando están puros. Por la acción del calor adquiere siempre temporalmente, un color amarillo limón. Si el calentamiento es muy intenso, el óxido ya frío conserva un tinte amarillento que sólo desaparece al exponerlo durante un tiempo prolongado a la acción del aire y de la luz. El óxido de zinc es virtualmente insoluble en agua, es algo higroscópico pero no absorbe más del 0.5% de agua; también toma del aire algo de anhídrido carbónico, se disuelve rápidamente en muchos ácidos y más notablemente en soluciones acuosas de ácidos minerales. También es soluble en soluciones acuosas de álcalis (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco) y de cloruro de amonio. El óxido de zinc comercial suele contener pequeñas cantidades de sulfato de zinc, sulfuro de zinc o cloruro de zinc, que explican el zinc soluble en agua obtenido por filtración de ésta (4).

2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS :

Como ya se mencionó en la sección referente al zinc como metal, éste fué conocido en la India y en China desde tiempos inmemoriales, pero no se reconoció en el mundo occidental hasta cerca del siglo XV, cuando es producido en Inglaterra según los procesos conocidos en China. Sin embargo, los humos de la operación de fundido del latón han sido estudiados desde mucho tiempo atrás. Dioscórides describe estos humos en el primer siglo de nuestra era y da direcciones para producirlos en una operación de hornear. Tales humos fueron, por supuesto, muy impuros y podrían ser blancos o coloreados dependiendo del metal que fuese fundido.

El óxido de zinc, se empezó a usar como pigmento a fines del siglo XVIII con el propósito de reemplazar al blanco de plomo, demostrándose las ventajas del blanco de zinc y se produjo en pequeña escala. Sin embargo, no fué sino hasta mediados del siglo XIX cuando se descubre un método de fabricación en gran escala, suficientemente barato para que se generalice el empleo del blanco de zinc. Mientras-

que al principio se empleaba como materia prima un zinc lo más puro posible, se aprendió pronto a evitar el metal amarrillento que tomaba el blanco de zinc cuando el metal contenía plomo y cadmio, mezclando anhídrido carbónico con el aire de la combustión para lo que se aprovechaban los gases de un generador de coque. En Europa se fabrica casi siempre a partir del metal o de las aleaciones de éste, -- proceso en el cual, el zinc metálico es vaporizado en una retorta y el vapor de zinc resultante es hornado y el humo es colectado. A este proceso se le denominó proceso -- francés o indirecto. Casi al mismo tiempo, en los Estados Unidos se inventó el proceso directo o americano para la producción del óxido de zinc, basado en la parrilla-Weatherill. Esta es una parrilla de acero forjado y pequeños orificios cónicos con sus pequeños diámetros en la tapa. La carga del mineral y el carbón es hornada sobre la parrilla y el vapor de zinc resultante de la fundición es hornado hasta obtener el óxido de zinc (4).

A pesar de todas las modificaciones hechas a estos dos métodos, siguen vigentes sus principios en la producción del blanco de zinc.

3.2. O S O S :

El óxido de zinc encuentra uso general en muchas industrias y procesos, debido a su color blanco, su fino tamaño de partícula, su buen poder cubriente, a su adhesión de óxidos y a su compatibilidad con muchos sistemas tanto orgánicos como inorgánicos.

Estas propiedades son apreciables en la manufactura de aglutinantes de goma (3), pinturas y esmaltes, como reactivo de muchos tipos y usos recubrientes para pisos, en cerámica y en la fabricación de ropa y textiles. El óxido de zinc imparte propiedades fungistáticas a la pintura y propiedades antisépticas a los cosméticos y a los ungüentos (4). Es altamente opaco a la radiación UV y da protección a sistemas orgánicos industriales como pinturas, elastómeros (4) y plásticos. Puede ser preparado con propiedades magnéticas que son deseables en los artefactos de fotocopiado. Mientras no es magnético contribuye a las propiedades magnéticas de ferritas, las cuales encuentran utilidad como elementos de memoria en computadoras y utensilios asociados.

La industria del hule es la que consume en mayores cantidades el óxido de zinc: muchos elastómeros son vulcanizados por una combinación de óxido de zinc, azufre y un "acelerador". La reacción conocida como vulcanización, es la que transforma cualquier material plástico en un material elástico. Las impurezas como azufre y cloro, presentes comúnmente como sales en el óxido de zinc, debido a su naturaleza ácida causan bajo poder de "cura" al hule. Por el proceso francés, las impurezas metálicas tales como plomo, cadmio y otros, están presentes como óxidos, que tienden a decolorar el óxido de zinc y al producto. Por el proceso americano, las impurezas se proyectan como sulfatos, que podrían retardar la "cura" de algunos aceleradores y acelerar la "cura" de otros (4). En fin, toda impureza causa alguna alteración en el proceso. La densidad aparente del óxido de zinc es importante en la combinación del hule ya que provee una velocidad de mezcla y un grado de dispersión óptimas. El óxido de zinc contribuye a la durabilidad de los elastómeros por sus propiedades de absorción de radiación UV, por lo que también es usado como estabilizador de poliolefinas.

El óxido de zinc acepta fácilmente ácidos. En la reacción de vulcanización, esta propiedad puede utilizarse --

efectivamente. Algunos elastómeros podrían ser vulcanizados por la simple incorporación de óxido de zinc y aplicando calor.

3.3.1. ÓXIDO DE ZINC EN PINTURAS :

Durante muchos años el principal pigmento blanco para pinturas fué el carbonato de plomo. Alrededor de la mitad del siglo pasado, el óxido de zinc llegó a ser uno de los componentes de las pinturas junto con el blanco de plomo. El óxido de zinc provee capas más firmes, mayor brillo y aumenta la resistencia a adquirir textura de gris. Es aún un importante pigmento para pinturas, dependiendo de su aplicación en particular; por ejemplo, para esmaltes, cubiertas y algunos acabados industriales, el tipo de óxido de zinc deseado es el del proceso francés por su finísimo tamaño de partícula y su alto grado de pureza. Por otro lado, para pinturas exteriores a base de aceite y de látex, el tipo acicular, producto del proceso americano es el preferido. El óxido de zinc reacciona con algunos ácidos formados durante la exposición de las pinturas al medio ambiente; ha demostrado una habilidad para dar mejor resistencia al embotamiento, mejorar la retención de entintado, controlar su pulverización y dar una mayor durabilidad (4).

Muchos cubrientes diseñados para la protección contra la corrosión contienen óxido de zinc junto con otros pigmentos (6), (40).

Del índice de refracción depende la capacidad para cubrir superficies y aunque es menor que la del blanco de plomo, el óxido de zinc lo suple muy bien.

El blanco de zinc ha sido también empleado en la pintura a la acuarela y al pastel (7). La influencia perjudicial que ejerce en la resistencia a la luz de los colores a la acuarela, desaparece mediante un tratamiento por el peróxido de hidrógeno. Junto con el ácido bórico por función -- con éste, se emplea como barato en pinturas al óleo (8), (38).

2.2.3. OXIDO DE ZINC EN EL FOTOCOPIADO :

Uno de los usos más rápidamente difundidos y más recientes del óxido de zinc, es en fotocopiado. Hay algunas variaciones del proceso de copiado electrofotográfico. El fundamento de uno de estos tipos es, un óxido de zinc especial disperso en una cinta aislante junto con un colorante fotosensitivo aplicado como capa al papel. Cuando el papel es expuesto a una carga electrostática, el óxido de --

zinc se vuelve fotosensitivo, expuesta a la luz la carga es removida. El colorante fotosensitivo ayuda removiendo la carga por medio de su conversión de algo de luz visible a luz UV; entonces, cuando una página impresa o algo similar es aplicado sobre el papel tratado, la carga electrostática es removida a donde el papel está iluminado y retenida en las áreas oscuras. Estas áreas oscuras atraen el tinte o colorante y éste llega a ser incorporado en la cinta por calor y otro método (8).

2.2.3. OXIDO DE ZINC EN CERAMICA :

El Óxido de zinc contribuye considerablemente a productos cerámicos tales como vidrios, vidriados y esmaltes. En los vidrios mejora su brillantez. Por su bajo coeficiente de expansión da a los materiales cerámicos resistencia a los golpes y resistencia térmica y mecánica. Se emplea como vidriado o esmalte industrialmente. A pesar de su alto punto de fusión contribuye a las propiedades manuales de la operación cerámica. Los vidriados y esmaltes resultantes son usados en artículos para el hogar tales como refrigeradores, hornos de cocina, lavadoras, azulejos y utensilios sanitarios (9).

Debido a su resistencia térmica y mecánica, el óxido de zinc es un contribuyente deseable de cristalería técnica, material de vidrios para laboratorio y aplicaciones químicas similares donde la durabilidad y estabilidad son requeridas (13), (46).

2.2.4. EN LA INDUSTRIA TEXTIL :

En la manufactura del rayón el óxido de zinc es agregado al baño en la operación de hilado, donde da un mejor trillo y facilita el material para aceptar el colorante. -- Ayuda a fijar el colorante a las telas, retarda el enmohecimiento y sus compuestos dan propiedades impermeables o resistentes al fuego (5).

2.2.5. ÓXIDO DE ZINC EN LUBRICANTES :

Es importante componente con muchos aceites y grasas lubricantes, ya sea como óxido de zinc o como un derivado orgánico. Estos productos inhiben la oxidación y el deterioro por calentamiento y actúan como detergente para prevenir la formación de gomas. Los jabones de zinc son tan

bién empleados en grasas lubricantes aumentando su espesor y es apreciado por propiedades como resistencia al agua y disolventes hidrocarbonados y por su utilidad a bajas temperaturas (11).

1.2.6. OTROS USOS DEL OXIDO DE ZINC :

Pequeñas cantidades de óxido de zinc de grado farmacéutico son empleadas en ungüentos y cosméticos, debido a sus propiedades antisépticas y astringentes. El óxido de zinc ha sido usado en agricultura y como suplemento en alimento para animales.

Como se mencionó anteriormente, el óxido de zinc se emplea en el laboratorio como catalizador en muchas reacciones químicas. En electrónica, gracias a su elevada resistencia eléctrica puede ser útil en la fabricación de aisladores y también como semiconductor. Se emplea para mejorar el aspecto de los vinos, puede servir para dar pulimento a los vidrios ópticos, etc.

3.3. OBTENCIÓN :

De los métodos empleados para la preparación del óxido de zinc, el más importante es el pirrometalúrgico al que pertenecen tanto el proceso francés o indirecto como el americano o directo. La fuente de zinc para ambos métodos es usualmente el mineral de sulfuro de zinc (blenda) o cualquiera de los minerales ya mencionados con anterioridad.

En el caso del mineral de sulfuro, éste es tostado, purificado y el producto resultante es una fuente de obtención ya sea para el metal o bien, para el óxido de zinc dependiendo del método empleado. En el proceso francés, el metal es vaporizado en un horno conforable y el vapor horneado hasta la obtención del óxido. El proceso americano no condensa los vapores iniciales al metal, sino que es quemado directamente hasta el óxido de zinc. El proceso de reducción por el cual el vapor de zinc es emitido a partir del óxido de zinc (cerdo e impuro) con carbón a una temperatura elevada es, al contrario de los otros métodos, muy complejo. El óxido de zinc elaborado por los procesos "hidro" o químico es del tipo nodular, siendo formado por la descomposición térmica del carbonato o del hidróxido de zinc, seguido por un proceso de rodado.

El tamaño de partículas, depende de las condiciones de precipitación, deshidratación y molido y es usualmente de menor calidad que el fabricado por los procesos "piro" (4).

2.4. ESPECIFICACIONES :

Los pigmentos de óxido de zinc han sido clasificados cualitativamente por un sistema de sellos coloreados. El de grado mejor es designado "sello blanco", seguido por el "sello verde" y el "sello rojo". Esta clasificación no tiene de hecho una base técnica y puede diferir de un fabricante a otro; sin embargo, este sistema convencional de clasificación aún persiste y las cotizaciones en cuanto a los precios de los productos aún se hacen comúnmente sobre estas bases.

Según la norma mexicana, el óxido de zinc comprenderá -- tres tipos y cinco grados de calidad, como sigue:

- TIPO 'A' : Para usos farmacéuticos y productos de tocador.

- TIPO "B" : Para la industria bulera. Comprenderá dos grados de calidad :

- 1) Óxido de zinc de primera para la industria bulera.
- 2) Óxido de zinc de segunda para la industria bulera.

- TIPO "C" : Para la fabricación de pinturas. Comprenderá dos grados de calidad.

- 1) Óxido de zinc de primera para pinturas.
- 2) Óxido de zinc de segunda para pinturas.

Los cinco grados de calidad para el óxido de zinc quedan definidos por las especificaciones químicas y físicas enmarcadas en dicha norma (13).

Para el caso que ahora interesa, que es el del óxido de zinc como pigmento, los requerimientos químicos para éste son (14) :

-	<u>GRANDE DE SINC & MIN.</u>	98.0 ----- 99.0
-	<u>ABORRE TOTAL. & MAX.</u>	0.0 ----- 0.1
-	<u>HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL & MAX.</u>	0.5
-	<u>IMPUREZAS TOTALES, INCLUYENDO HUMEDAD & MAX.</u>	2.0 ----- 1.0

3. SULFURO DE ZINC :

- Sinónimos :

- a) Pigmento blanco 7(77975) (ref.41).
- b) Bienda de zinc.

- Fórmula :

a) ZnS Peso molecular = 97.44

- Composición (% en peso) :

a) Zn ----- 67.15 S ----- 32.85

- Propiedades físicas :

a) Apariencia	Fino polvo blanco
b) Densidad g/ml	4.0
c) Índice de refracción	2.37
d) Absorción de acidez (g/100g).	13
e) Poder colorante	800
f) pH	7
g) Pureza (mo)	3.5 - 4.0
h) Diámetro de partícula (micrómetros).	0.25

Los compuestos del zinc con el azufre pueden contener estos dos elementos y otros además. Pertenecen a los primeros el sulfuro de zinc (ZnS), que puede ser anhídrido o estar hidratado. El sulfuro de zinc es un polvo blanco, en ocasiones presenta un tono grisáceo o también amarillento. Con frecuencia se observa fosforescencia en el sulfuro de zinc. Es totalmente volátil a los 1200°C; comienza a sublimarse a los 1178°C. La blenda es mala conductora de la electricidad, la variscita lo es poco a la temperatura ordinaria y más a temperaturas altas.

Se ha hablado de la blenda (blenda de zinc o esfalerita) y de la variscita, que son los minerales de zinc más abundantes en la naturaleza. El oxígeno transforma a la blenda en el sulfato. El sulfuro de zinc así como otros compuestos de este metal que son insolubles en agua, se disuelven en ácidos, hidratos alcalinos, hidróxido de amoníaco y solución caliente de cloruro de amonio. Por la acción del cloro, puede transformarse industrialmente el sulfuro en cloruro (3).

1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS :

El sulfuro de zinc fue producido originalmente como uno -

de los componentes del pigmento blanco llamado litopón o litopón, el cual contiene también sulfato de bario. Fue hacia mediados del siglo pasado, cuando se empezaron a emplear y desarrollar métodos para la obtención de este pigmento tanto en Francia como en Inglaterra. Las patentes inglesas revelaron la producción del litopón por la precipitación de los productos con sulfuros alcalinos o alcali notárricos a partir de una solución de sal de zinc. El método francés cubre con mayor detalle el proceso de calcinación y agotado (vejado del producto calcinado en agua fría poco acidulada) del pigmento. El alto contenido del sulfuro de zinc en el pigmento le da a éste un mayor poder cubriente; la mayor tenencia del pigmento con esta propiedad, condujo a la producción del pigmento con un 100% de sulfuro de zinc.

La producción del pigmento de sulfuro de zinc 100% puro, comenzó en los años veinte tanto en Europa como en los Estados Unidos y el volumen de producción se incrementó en forma constante hasta principios de la segunda guerra mundial (15).

3.2. U S C S :

El sulfuro de zinc amorfo preparado industrialmente, se em

bles casi siempre como pintura. El sulfuro de zinc es -
menos resistente a los ácidos y a las influencias adve -
sas de la atmósfera, en comparación con el óxido de tita -
nio, por lo que hay varios campos de aplicación donde --
las características favorables del pigmento son de prime -
pal importancia y dictan la utilidad de este material. -
Existen métodos de obtención en que se produce sulfuro de
zinc que se disuelve fácilmente con aceite y que como co -
lorante, especialmente en lo que se refiere a permanen -
cia, plasticidad y capacidad para cubrir, iguala cuando -
menos al blanco de zinc y al de plomo, si no es que los -
avanta.

El sulfuro de zinc muestra una gran resistencia a adqui -
rir el tono amarillo que muestra el óxido de titanio, por
esto es particularmente útil en donde se requiere blancu -
ra limpia y pura, por ejemplo: en pinturas (esmaltes), -
papel o plástico. Puede ser usado en sistemas de doble -
capa, usando óxido de titanio por su mayor poder cubrien -
te como primera capa y sulfuro de zinc como segunda, dan -
do así mayor brillo y blancura.

La relativa baja dureza del sulfuro de zinc es frecuentem -
ente la razón que decide su uso como pigmento, debido a
que los pigmentos duros causan abrasión.

En la actualidad, de los pigmentos blancos usados en el medio ambiente espacial, el sulfuro de zinc es el mejor. Hay tres razones para seleccionar el sulfuro de zinc en este importante campo de aplicación:

- El sulfuro de zinc da un mayor grado de reflexión de luz UV que el óxido de titanio.
- El sulfuro de zinc exhibe una resistencia superior al amarillamiento a altas temperaturas en comparación con el óxido de titanio y con el blanco de plomo cuando es usado en cubiertas acrílicas y de silicón.
- El sulfuro de zinc cubre uno de los prerrequisitos para ser usado como pigmento en el espacio, ya que provee un bajo y relativamente estable radio de absorción solar a la emisión IR (16).

3.2.1. OTROS USOS :

El sulfuro de zinc es empleado en otras tareas donde se actúa precisamente como pigmento blanco. Se ha utilizado por ejemplo: como limpiador de cianógeno del gas de

aluminado, el de coquería y el de alto horno; también lig
pia de plata, plomo mercurio, bismuto o estaño las disolu
ciones minerales. Se han empleado fibras de lana impreg
nadas de sulfuro de zinc en los análisis microscópicos cog
litativos. El sulfuro de zinc anhídrido es usado en rayos
"X" y con trazas de radio en la detección luminosa de rag
tros metálicos. Ha sido empleado también en las cant
ilas de televisión a causa de sus propiedades luminiscent
tes (3).

1.3. D E T E R M I N A C I O N E S :

Existe una diversidad de métodos para la preparación del
sulfuro de zinc, algunos de los cuales se mencionan en se
guida.

Tanto la blenda (esfalerita) como la vurnata, se han ob
tenido por vía seca, aunque también en disoluciones ácidas
acuosas de sales de zinc mediante el ácido sulfúrico y el
azufre a los 250°C o por encima de esta temperatura, en ty
bo cerrado y en disoluciones alcalinas, a la temperatura
ambiente, por medio del ácido sulfhídrico, si se opera en
presencia de sal de amonio, de lo contrario calentando la
disolución a 70°C. A los 1020°C se transforma la blenda

en burrita.

El zinc se combina con el azufre mediante calentamiento a o a la temperatura ordinaria, bajo la presión de 6500 atm. La acción de los vapores de zinc sobre el ácido sulfhídrico determina la formación del sulfuro de zinc cristalizado. (3).

El polvo de zinc se inflama en una mezcla de ácido sulfhídrico y vapor de agua. Calentando en la misma mezcla zinc compacto se forma el sulfuro. También se obtiene el sulfuro de zinc, burbujeando ácido sulfhídrico a una solución de sulfato de zinc (7).

De todos los métodos, el más empleado tanto en el laboratorio como a nivel industrial, es el de la obtención del sulfuro de zinc precipitado a partir de soluciones de sulfato de zinc y de sulfuro de sodio (4). Este precipitado es filtrado, secado y calcinado a 620°C. para producir un tamaño de partícula con un promedio cercano a 0.3 micrómetros. El producto calcinado es apagado en agua ligeramente acidulada para remover las sales atacasadas y el óxido de zinc que pudo haberse formado durante el secado y la calcinación. El sulfuro de zinc engrosado es filtrado, secado, pulverizado, micronizado, espacado y embagado.

3.4. ESPECIFICACIONES :

En México no se encontró norma alguna respecto al sulfuro de zinc, sin embargo, se preparó por consultas efectuadas que deben ser las siguientes (14) .

-	SULFURO DE ZINC % MIX.	97
-	CELEDO DE ZINC. % MAX.	1.0
-	MATERIAL SOLUBLE EN AGUA % MAX.	1.5
-	HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL % MAX.	0.5
-	S U L F A T O S	0.0

4. L I T O P O N E :

- Sinónimos :

- a) Pigmento blanco 5 (77115) (ref.4).
- b) Litopona
- c) Blanco Orr
- d) Blanco Charlton
- e) Blanco Griffiths
- f) Blanco Tectaton
- g) Blanco Graves (oleum)
- h) Fonolita ó Zincolita (18).

- Fórmula :

- a) $BaSO_4 \cdot ZnS$ peso molecular = 310.86

- Composición (% en peso) :

- a) $BaSO_4$ ----- 70.5
- b) ZnS ----- 29.5

- Propiedades físicas :

- a) Apariencia Fino polvo blanco
- b) Densidad (g/ml) 4.3.
- c) Absorción de aceite 11 - 17

d) Índice de refracción	1.84
e) Dureza (moh)	4
f) Poder colorante	300 (aprox.)

El litopón es un pigmento blanco, constituido por sulfuro de zinc y sulfato de bario, reaccionando las materias primas en este caso sulfato de zinc y sulfuro de bario, en proporciones aproximadamente equimoleculares. Posee gran capacidad para cubrir superficies y no se altera por la acción de los sulfuros, siendo su principal inconveniente tornarse con frecuencia gris y terroso por la acción de la luz solar. Es poco higroscópico, su índice de refracción es casi igual al del óxido de zinc. No aumenta su poder por la riqueza de sulfuro de zinc en el pigmento. El mejor litopón (con 12% de zinc como mínimo) aventaja al blanco de plomo y al de zinc en su capacidad para cubrir, poder colorante y resistencia a los agentes atmosféricos (4). En pinturas al aire libre se exfolia con rapidez relativamente grande, proviene este hecho del paso de dicha sustancia del estado amorfo al cristalino al que acompaña una notable reducción de volumen (6).

4.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS :

Se cree que el pionero en el desarrollo del litopón fué el francés De Soubet, de quien datan patentes desde 1847, sin embargo, literatura un poco más antigua acredita al inglés J.E. Orr, como el descubridor del litopón. Se piensa que el pigmento ya se producía en Alemania y que Orr solamente lo introdujo a Inglaterra - aunque a decir verdad, el origen del litopón no será nunca completamente claro. Desde sus inicios la industria del litopón se constituyó en Europa como una de las mejores operaciones en cuanto a manufactura.

La producción del pigmento comenzó en Francia, y durante los años - 70's del siglo pasado se extendió a Bélgica e Inglaterra. Muchas de las pequeñas empresas se integraron gradualmente en grandes organizaciones químicas, lo que permitió el desarrollo sistemático de los usos del litopón. Las plantas productoras de pigmento se localizaron en la mayoría de países productores de zinc. Más recientemente, - el litopón ha sufrido una gran baja en su consumo, la consecuencia - lógica de esta baja es la producción casi nula del pigmento.

4.2. U S O S :

Como ya se mencionó anteriormente, el litopón es un pigmento blanco-opacificante con buen poder cubriente químicamente inerte y - posee una excelente resistencia al medio alcalino. En pinturas el - litopón tiene la habilidad de impartir firmeza y resistencia al ne-

dio alcalino. En pinturas el litopón tiene la habilidad de impartir firmeza y resistencia a la abrasión no siempre obtenibles con otros pigmentos.

Uno de sus principales usos es en pinturas de agua (templadores), pinturas de cal y otras que son aplicadas a sustratos alcalinos como yeso y concreto.

Un uso significativo del litopón es en barnices blancos pigmentados, que son usados como bases donde se requiere un adecuado poder cubriente, superiores propiedades de corrido y buena habilidad de almacenamiento.

El litopón es utilizado extensamente en lacas celulósicas para cubrir madera (muebles y juguetes).

Durante décadas ha sido valorado como un pigmento aclarador en la manufactura del linóleo.

La industria de la tinta hace gran uso del litopón debido a su finura, suave textura, buen color, poder cubriente satisfactorio y a que es completamente compatible con todos los pigmentos coloreados en las composiciones de las tintas.

En la manufactura del papel sirve como opacificante para rellenar y cubrir los productos de esta importante industria.

4.2.1. OTROS USOS :

En la pintura artística es empleado comunmente ya que proporciona blancos secos y tintes claros en colores de agua y de aceite. El litopón, adicionado a los tintes mordientes de hidrosulfito proporciona, aplicado a los tejidos -- de lana y seilana un blanco más puro y permanente y permite una acidificación ulterior de los estampos. El litopón se emplea en grandes cantidades para la fabricación de pinturas de esmalte, linóleo, hules e impermeables. Mezclado con el radio, sirve para pinturas luminiscentes(3). Se encuentra con frecuencia en los artículos quirúrgicos -- de caucho y en algunos de los usados en los hospitales y -- sanatorios (39).

Más recientemente el litopón ha sido usado en cubiertas electrotrónicas, cubiertas por electrodeposición y sistemas fotoconductores (4).

4.3. OBTENCIÓN :

Para obtener el litopón se mezclan disoluciones de cantidad

des equimoleculares de sulfuro de bario y sulfato de zinc, obteniéndose un coprecipitado de sulfuro de zinc y sulfato de bario que contiene un poco menos del 10% de sulfuro de zinc, según la siguiente reacción :



Litopones con mayor contenido de sulfuro de zinc son producidos introduciendo cloruro de zinc en la mezcla de reacción:



Esto produce litopón con un contenido de cerca del 60% de sulfuro de zinc. El coprecipitado es filtrado, lavado libre de sales solubles, secado y calcinado. Se debe tener cuidado en la calcinación para evitar la oxidación del sulfuro de zinc al sulfato. Durante la calcinación, si ésta es controlada, el tamaño de partícula se incrementa de 0.25 al tamaño óptimo de 0.4 micrómetros. El producto calcinado es apagado con agua ligeramente acidulada, filtrado, secado, pulverizado y empaquetado (4).

4.4. ESPECIFICACIONES :

Los requerimientos químicos para el litopón son (14) :

-	Sulfuro de zinc % min.	26
-	Oxido de zinc % max.	1.0
-	Materia soluble en agua % max.	0.8
-	Humedad y materia volátil % max.	0.5
-	Sulfato de bario del remanente % min.	95

En México existe una norma oficial para litopón, al que -
clasifica en dos tipos (20) :

- TIPO " A " : Litopón para uso en medicina oleo-resinosas.
- TIPO " B " : Litopón para uso en medicina-aguosos.

Las especificaciones que para el caso interesan son :

	<u>TIPO "A":</u>	<u>TIPO "B":</u>
- Sulfuro de zinc %	27 - 32	27 - 32
- Oxido de zinc % max.	0.6	0.6
- Sulfato de bario del remanente %.	95	95
- Sulfato de zinc % max.	0.02	0.02
- Humedad % max.	0.5	0.5
- pH	7.5 - 8.5	7.1 - 8.6
- Absorción de aceite	15 - 20	-----
- Absorción de agua	-----	15 - 20

En el comercio se encuentra un sistema de sellos de color según el contenido de sulfuro de zinc (%), estos son (4) :

- Plateado	60 %	- Blanco	25 %
- Verde	40 %	- Azul	22 %
- Rojo	30 %	- Amarillo	15 %

5. CARBONATO DE ZINC:

- Sinónimos :

- a) Calamina
- b) Espato de zinc

- Fórmula química :

a) $ZnCO_3$ Peso molecular = 125.38

- Composición (% en peso) (21) :

a) Zn --- 52.14 O --- 38.75 C ---- 9.58

- Propiedades :

- a) Apariencia Fino polvo blanco
- b) Densidad 4.42
- c) Poder colorante 200 (aprox.)
- d) Absorción de aceite 13 (aprox.)
g/100g. (4).
- e) Dureza (moh) 5
- f) Índice de refracción 1.618 (22).

El carbonato de zinc es un polvo blanco amorfo. El carbonato normal se encuentra en la naturaleza como calamina o smithsonita y en la forma básica se le encuentra como hidrocincita. Se señala de disociación incipiente entre 150 y 175°C y es completa a los 360°C. Es prácticamente insoluble en agua, se convierte en carbonato básico principalmente si se lava con agua fría y totalmente si se lava con agua caliente. En agua carbónica se disuelven los carbonatos normales y los básicos, formándose la sal ácida $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$. La solubilidad en soluciones alcalinas es mayor que en agua pura. Se transforma totalmente en sulfuro de zinc por la acción del sulfuro de hidrógeno en presencia de mucha agua. El carbonato de zinc es atacado por el bisulfato de potasio en solución y es mayor el ataque a 100°C. Calentado con soluciones de cloruro alcalino, se descompone parcialmente en cloruro de zinc y carbonato alcalino. Es muy soluble en cloruro de amonio acuoso, aumentando la solubilidad con la concentración y la temperatura.

5.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La historia del carbonato de zinc va acompañada con la del

zinc ya que, como se ha mencionado, éste se obtiene a partir de sus minerales siendo uno de los más importantes el carbonato, conocido desde hace mucho tiempo como Calamina y más recientemente como Smithsonita.

Acercas de su utilidad como pigmento, existen trabajos donde se ha preparado con el fin de suplir a algunos de los pigmentos blancos ya conocidos, obteniéndose buenos resultados. De su capacidad como pigmento se ha dicho que -- iguala o supera al blanco de plomo (3).

3.2. O S O S :

Como pigmento blanco, se ha usado en la manufactura de porcelanas, en la fabricación de productos de alfarería y en la industria del hule (usos similares a los del óxido de zinc y del litopón) y en pinturas (preparación de pinturas ignífugas). Se ha adicionado a los mordentes para materias colorantes de lana.

Como reactivo para la obtención de carbonatos y bicarbonatos alcalinos y en la obtención del óxido de zinc y otros pigmentos (2).

5.3. OBTENCIÓN :

El carbonato de zinc se puede obtener fácilmente en forma artificial, introduciendo poco a poco una solución de cloruro de zinc en otra de carbonato de sodio en exceso y se calienta al precipitado con vapor de agua para hacerlo más denso y facilitar así su filtración.

Otra forma de obtenerlo consiste en hervir con carbonato alcalino en solución, una solución purificada de sulfato de zinc de manera análoga a la anterior (24).

5.4. ESPECIFICACIONES :

Acercas de los requerimientos químicos del carbonato de zinc como pigmento, se propone que deben ser los siguientes :

-	% de carbonato de zinc min.	97.0
-	% de humedad y materia volátil max.	0.5
-	% sulfatos	0.0

6. SILICATO DE ZINC :

- Sinónimos :

a) Ortosilicato de zinc

- Fórmula química :

a) Zn_2SiO_4 Peso molecular = 222.85

- Composición (% en peso) :

a) Zn --- 58.68 O --- 29.72 Si --- 11.6

- Propiedades (21) :

a) Apariencia	Fino polvo blanco
b) Densidad (g/ml)	3.9
c) Índice de refracción	1.71
d) Punto de fusión (°C)	1509
e) Dureza (Moh) (25).	5.5

El silicato de zinc se encuentra en la naturaleza como el mineral Willemita. También se encuentra con mucha frecuencia silicatos de zinc solos o en combinación con otros silicatos metálicos. Es un polvo blanco insoluble en agua y en ácidos diluidos. Es piroeléctrico, es decir, al calentarlo uno de sus extremos se electriza positivamente y el otro negativamente (3).

6.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS :

En 1779 se demostró que el mineral hasta entonces denominado de calamina podía ser carbonato o silicato de zinc, lo que fue corroborado hasta el año de 1890. Desde entonces y por conveniencia se da el nombre de smithsonita y willemita al carbonato y silicato respectivamente, diferenciándose así de los otros minerales de zinc, que hasta la fecha, son importantes principalmente porque de ellos se extrae el metal.

6.2. U S O S :

En realidad son pocos los usos que como compuesto encuen-

tra el silicato de zinc, de los cuales se seleccionan los que guardan alguna similitud con los de otros pigmentos.

Se utiliza como pigmento en masas cerámicas, barnizado de la madera (1), en pantallas de televisión (21), etc.

6.3. O B T E N C I O N :

Se han tratado de preparar los minerales artificialmente. Además, se han preparado otros diferentes silicatos simples o bien fundiendo combinaciones cónicas (ZnO , $ZnSO_4$, etc.) con sílice o precipitando soluciones de zinc con silicatos, obteniéndose también los compuestos dobles correspondientes; por ejemplo: obtención del silicato de zinc calentando óxido de zinc con sílice (SiO_2) a $1200^\circ C$ (21).

Se obtiene también el silicato de zinc, precipitándolo a partir de soluciones de silicato de sodio y de sulfato de zinc (17).

6.4. ESPECIFICACIONES :

Los requerimientos químicos a determinar son los siguientes :

- % Silicato de zinc min.	97.0
- % de humedad y materia volátil max.	1.0
- sulfatos	0.0

7. FOSFATO DE ZINC :

- Sinónimos :

a) Ortofosfato de zinc

- Fórmula química :

a) $Zn_3(PO_4)_2$ Peso molecular = 386.85

- Composición (% en peso) :

a) Zn — 50.8 -O — 33.16 -P — 16.04

- Propiedades :

a) Apariencia	Polvo blanco
b) Densidad (g/ml)	3.3.
c) Absorción de acidez (g/100g).	18 - 20
d) Poder colorante	relativamente bajo.
e) Pureza (35) (sob).	3

El fosfato de zinc es un polvo blanco y sin olor. El tetrahidrato se encuentra en la naturaleza como el mineral Hopeita. Es insoluble en agua o alcohol. Soluble en -- ácidos minerales diluidos, ácido acético, hidróxido de amoníaco y soluciones de hidróxidos alcalinos.

7.1. U S O S :

El fosfato de zinc es un pigmento blanco de poca opacidad, no es tóxico y es usado principalmente en bases y subcapas para el acero por su resistencia a la corrosión. Un mecanismo sugerido para su resistencia a la corrosión es la -- formación de un complejo de hierro y fosfato de zinc. Su pobreta opacificante puede ser cubierta mezclando el fosfato de zinc con algún otro pigmento más opaco (4).

El fosfato de zinc es utilizado comunmente en la preparación de cementos dentales (26). También ha sido progresivamente formulado en una variedad de vehículos ligantes -- (adhesivos) ejemplos: gomas cloradas, éteres epóxicos y alquídicos.

7.2. OBTENCIÓN :

De los ortofosfatos se produce el normal, con cantidades diferentes de agua de cristalización, por doble descomposición de sulfato de zinc o cloruro de zinc con fosfato monoácido (dibásico) de sodio empleándose sal de zinc en exceso (1).

Otro método consiste en saturar con óxido de zinc y llevar a ebullición ácido fosfórico al 49%, se reposa el agua evaporada, se enfría, se añade agua helada y se filtra la solución. Posteriormente, se lava y se seca sobre plato poroso (17), (27).

7.3. ESPECIFICACIONES :

Al igual que para el carbonato y el silicato, se sugiere que los requerimientos químicos para este pigmento deben ser los siguientes :

-	% fosfato de zinc mín.	97.0
-	% sulfato s	0.0
-	% de humedad y materia volátil máx.	0.5

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

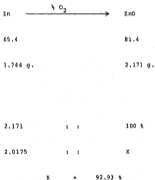
1. OXIDO DE ZINC :

1.1. TÉCNICA DE SÍNTESIS (4) :

En una cápsula de porcelana se colocan 1.744 g. de granalla de zinc, se llevan a la mufla hasta alcanzar la temperatura de ebullición del zinc (aprox. 906°C). Después de una hora en la mufla y a la temperatura de 930°C, se empiezan a formar cristales de óxido de zinc cubriendo el metal, al llegar a la temperatura de 910°C, el zinc ebulle y sus vapores al contacto con el aire dan lugar al óxido de forma inmediata, no todo el zinc reacciona, por lo que se separa el óxido de zinc formado y se remueve el metal sin reaccionar el tiempo necesario para que la reacción se verifique en su totalidad. (Se pierde algo de producto debido a que es muy volátil y se deposita en las paredes de la mufla).

1.3. R E N D I M I E N T O :

El rendimiento de la reacción es del 92.93 %, se obtiene 2.0175 g. del óxido de zinc :



1.3. A N A L I S I S :

ESPECIFICACIONES (TEORICAS) (14):

Oxido de zinc min. _____	98.0
Humedad y materia volátil % a _____ a 100 - 110°C % max.	0.40
S u l f a t o s _____	0.80

1.3.1. O X I D O D E Z I N C (28) :

- SOLUCION ESTANDAR DE FERROCIANURO DE POTASIO :

Se pesan 3.5 g. de ferrocianuro de potasio y se disuelve en 100 ml. de agua en matraz aforado. Se estandariza la solución contra óxido de zinc reactivo analítico-calcinado y se calculan los gramos de óxido de zinc equivalentes a 1.0 ml. de la solución.

- SOLUCION DEL INDICADOR DIFENILAMINA :

Se disuelven 0.1 g. de difenilamina en 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

- TECNICA DE ANALISIS :

Se pesan 0.043 g. de la muestra recién calcinada en un matraz de 20 ml., se humedece con 4 ml. de agua y se disuelve en 3 ml. de ácido clorhídrico. Se neutraliza con 2.6 ml. de hidróxido de amonio, se agrega un exceso de 3 ml. de ácido sulfúrico (1 + 3) y se diluye a 40 ml. Se calienta a aproximadamente 60°C, se agregan 1-5 2 gotas de difenilamina como indicador y se titula con una solución estándar de ferrocianuro de potasio agitando vigorosamente agregando 0.02 g. de ferricianuro de potasio exactamente antes de la titulación hasta que el color de la solución cambie de púrpura a un verde amarillento persistente.

C A L C U L O S :

$$I_{FeO} = \frac{V \times F \times 143}{P}$$

D O N D E :

V = Mililitros solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = Equivalente de óxido de zinc de la solución de ferrocianuro de potasio (g/ml).

P = Peso de la muestra (g).

R E S U L T A D O S :

V = 4.0 m.

F = 0.0106 g/ml $\text{ZnO} = \frac{4 \times 0.0106 \times 100}{0.043} = 98.6 \%$

P = 0.043 g.

1.3.2. HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL (13) :

En un crisol de porcelana llevado a peso constante a 100-110°C se colocan aproximadamente 0.1 g. de la muestra y se lleva a peso constante de la misma forma que para el crisol sin la muestra. Se pesa y se toma la diferencia de pesos de antes y después de someterlos al secado y se calcula el porcentaje de humedad y materia volátil.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ humedad y materia volátil} = \frac{C_1 - C_2}{P} \times 100$$

D O N D E :

- C_1 = Peso del crisol anterior al secado
 C_2 = Peso del crisol después del secado
 P = Peso de la muestra.

R E S U L T A D O S :

$$C_1 = 28.1225 \text{ g.}$$

$$C_2 = 28.1170 \text{ g.} \quad \% \text{ humedad} = \frac{(28.1225 - 28.1170) \times 100}{1.049} = 0.5241.$$

$$P = 1.049$$

1.3.3. SULFATOS (COMPUESTOS DE AZUFRE) (29) :

Se mezcla 1.0 g. de la muestra con 10 ml. de agua, se agrega 10 mg. de carbonato de sodio y 0.5 ml. de agua de bromo. Se hierve durante 5 minutos y entonces se agrega juntamente el ácido clorhídrico necesario para disolver el óxido. Se filtra, se diluye con agua a 25 ml. y se agrega 1.0 ml. de solución de cloruro de bario (10%). Se compara esta mezcla con un control hecho con 0.1 mg. de sulfato de sodio, 1 ml. de ácido clorhídrico (10%) y las mismas cantidades de carbonato, agua de bromo, cloruro de bario y el mismo volumen como en la muestra.

En este caso no se produjo turbidez alguna por lo que se puede afirmar que no hay compuestos de azufre (como sulfatos) en la muestra analizada.

1.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

-	Oxido de zinc (ZnO) %	-----	99.6
-	Humedad y materia volátil %	-----	0.524
-	Sulfatos	-----	0.00

2. SULFURO DE ZINC :

2.1. TÉCNICA DE SÍNTESIS (4) :

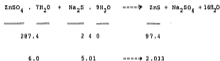
El sulfuro de zinc se obtiene de manera relativamente sencilla precipitándolo a partir de soluciones de sulfato de zinc y de sulfuro de sodio.

Se disuelven 6.0 g. de sulfato de zinc en 100 ml. de agua, asimismo, 5.0 g. de sulfuro de sodio en 60 ml. de agua; se adiciona la solución de sulfato poco a poco en la del sulfuro previamente calentadas y hasta que la precipitación sea completa. Se calienta hasta eliminar el exceso de sulfuro y favorecer la formación del precipitado de partícula más grande. Se deja reposar 30 minutos, se separa por decantación en principio, y después se filtra y se seca. Posteriormente al secado, se calcina durante dos horas a 450°C, se apaga con agua levemente acidulada para eliminar el óxido de zinc que se puede formar durante la calcinación, necesaria para aumentar el tamaño de partícula deseada para el producto.

Durante la calcinación el sulfuro de zinc adquiere una tonalidad amarillenta, que desaparece al cabo de 48 horas en el agua acidulada. Se filtra al término de este tiempo y se seca en la estufa a 100-110°C.

3.3. R E N D I M I E N T O :

El rendimiento de la reacción es del 91.49 %, se obtienen 1.86 g. de sulfuro de zinc, de los 2.033 esperados.



$$2.033 \quad : \quad : \quad 100 \%$$

$$1.86 \quad : \quad : \quad X$$

$$X = 91.49 \%$$

2.3. A N A L I S I S :

ESPECIFICACIONES (TEORICAS) (14) :

Sulfuro de zinc % mín. -----	97.0
Humedad y materia volátil % max. -----	0.5
Sulfatos % -----	0.60

2.3.1. SULFURO DE ZINC (28) :

- SOLUCION ESTANDAR DE FERROCIANURO DE POTASIO :

Se pesan 3.5 g. de ferrocianuro de potasio y se disuelven en 100 ml. de agua de matraz aforado. Se estandariza la solución contra óxido de zinc, reactivo analítico recién calcinado y se calculan los gramos de óxido de zinc equivalentes a 1.0 ml. de la solución.

- SOLUCIÓN DEL INDICADOR DIFENILAMINA :

Se disuelven 0.1 g. de difenilamina en 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

- TECNICA DE ANALISIS :

Se pesan aproximadamente 0.2 g. de la muestra, se humedecen con 4 ml. de agua y se agregan 2 ml. de ácido sulfúrico (1:1) y se evapora a sequedad. Se enfría la solución y se procede como en el caso del óxido de zinc, humedeciendo con 4 ml. de agua y disolviendo con 3 ml. de ácido clorhídrico.

Se neutraliza con 3.6 ml. de hidróxido de amonio, se agrega un exceso de 3 ml. de ácido sulfúrico (1 + 2) y se diluye a 40 ml.

Se calienta aproximadamente a 60°C, se agregan 1 ó 2 gotas del indicador que se titula con la solución estandarizada de ferrocianuro de potasio agregando 0.03 g. de ferricianuro de potasio antes de empezar a titular.

Se agita vigorosamente durante el proceso, el viraje de púrpura a verde amarillento persistente, indica el punto final de la titulación.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ZnS} = \frac{V \times F \times f \times 100}{P}$$

D O N D E :

V = ml. de solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = óxido de zinc equivalente a 1.0 ml. de ferrocianuro de potasio (g/ml).

f = peso molecular del ZnS (97.4)/peso molecular del óxido de zinc (81.4).

P = peso de la muestra (g).

R E S U L T A D O S :

V = 16.6 ml.

F = 0.0106 g/ml

$$\% \text{ZnS} = \frac{16.6 \times 0.0106 \times 1.2 \times 100}{0.215} = 98.2 \%$$

f = 1.2

P = 0.215 g.

2.3.2. HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL (20) :

Se pesan aproximadamente 0.5 g. de la muestra en un crisol de porcelana, puesto previamente a peso constante a 100-110°C y se lleva nuevamente a peso constante de la misma forma que para el crisol sin la muestra. Se toma la diferencia de pesos del crisol con la muestra antes y después de someterlos al secado calculándose el porcentaje de humedad y materia volátil de la manera siguiente :

C A L C U L O S :

$$\% \text{ humedad y materia volátil} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{P}$$

D O N D E :

C_1 = Peso del crisol + muestra antes del secado.

C_2 = Peso del crisol + muestra después del secado.

P = Peso de la muestra (g)

R E S U L T A D O S :

C_1 = 28.0250 g.

C_2 = 28.0215 g.

P = 0.55 g.

$$\% \text{ Humedad y mat. volátil.} = \frac{28.0250 - 28.0215 \times 100}{0.55 \text{ g.}} = 0.64\%$$

3.3.3. DETERMINACION DE SULFATOS (30) :

0.1235 g. de la muestra se disuelve con ácido clorhídrico (1:10), calentándose a ebullición, se deja enfriar un poco, se adiciona lentamente y agitando solución caliente de cloruro de bario hasta que esté en exceso, se hierve por unos minutos y se digiere en baño de vapor sin hervir. Se filtra, se lava por decantación con agua caliente, hasta que el filtrado no indique reacción de bario con solución diluida de ácido sulfúrico. Se secan el papel y el precipitado en la estufa y después se calcina con el busen en un crisol de porcelana hasta incineración total del papel. Hecho esto se calienta durante 10 minutos más, colocando el crisol abierto e inclinado. Se deja enfriar y se pesa.

Se hace un blanco de la misma forma que con la muestra y se comparan. En este caso el peso resultante del blanco y del problema fue exactamente el mismo 0.0015 g. siendo así se puede concluir que no existe sulfato en el producto, así, el porcentaje de sulfatos es de 0.0 .

2.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

-	Sulfuro de zinc (ZnS) %	98.2
-	Humedad y mat. volátil %	0.64
-	Sulfatos %	0.80

3. L I T O P O N :

3.1. TÉCNICA DE SÍNTESIS (4) :

Se disuelven 1.1 g. de sulfato de zinc en 100 ml. de agua, lo mismo que 1.85 g. de sulfuro de bario. Se vierte la solución de sulfuro de bario en la de sulfato de zinc. Se obtiene un precipitado blanco de sulfuro de zinc y sulfato de bario. Las soluciones se calientan un poco antes de mezclarse. El precipitado obtenido se calienta en baño de vapor sin dejarse hervir. Se deja enfriar y reposar durante 30 minutos. Se filtra y se lava con agua caliente, se seca, se muele y se calcina a 450°C durante una hora, se apaga con agua ligeramente acidulada, se seca nuevamente y se muele. Se obtiene un polvo de mayor blancura y con tamaño de partícula mayor.

3.2. R E N D I M I E N T O :

El rendimiento obtenido es del 91.04 teóricamente resultaría 3.57 g. en el experimento se obtienen 3.25 g.

$\text{InSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+	BaS	----->	$\text{InS} \cdot \text{BaSO}_4$
387.4		169.4		330.8
3.1		1.85		3.57

3.57 : : 100 %

3.25 : : X

X = 91.04 %

3.3. ANALISIS :

ESPECIFICACIONES REPORTADAS (14) :

Sulfuro de zinc % min.	25.0
Humedad y materia volátil % max.	0.5
Sulfato de bario % min.	67.0

3.3.1. SULFURO DE ZINC :

La solución estándar de ferrocianuro así como el indicador, se preparan en forma idéntica que para la determinación del óxido y del sulfuro de zinc mencionados en los análisis respectivos.

- TÉCNICA DE ANALISIS (28) :

Se pesa 0.1 g. de muestra, se humedece con 4 ml. de agua y se agregan 2 ml. de ácido sulfúrico (1:1), se filtra y el filtrado se evapora a sequedad, se enfría y se procede de igual manera que las determinaciones de óxido de zinc y sulfuro de zinc hechas con anterioridad.

C A L C U L O S :

$$t \text{ ZnS} = \frac{V \times F \times f \times 100}{P}$$

D O N D E :

V = ml. de solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = óxido de zinc equivalente por ml. de solución de ferrocianuro de potasio (g/ml).

f = peso molecular del sulfuro de zinc entre el óxido de zinc.

P = peso de la muestra (g) .

R E S U L T A D O S :

V = 2.2 ml.

F = 0.0086 g/ml

$$t \text{ ZnS} = \frac{2.2 \times 0.0086 \times 1.2 \times 100}{0.1} = 28 \text{ t.}$$

f = 1.2

P = 0.1 g.

3.3.2. HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL (20) :

En un crisol de porcelana puesto a peso constante a 100--110°C se pesan de 0.1 a 0.2 g. de la muestra, se meten en la estufa y se seca a 100-110°C, hasta peso constante. Se calcula la humedad en porcentaje.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ humedad} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{P}$$

D O N D E :

C_1 = Peso del crisol + muestra antes del secado.

C_2 = Peso del crisol + muestra después del secado.

P = Peso de la muestra (g).

R E S U L T A D O S :

C_1 = 17.247 g.

C_2 = 17.246 g. $\% \text{ humedad} = \frac{(17.247 - 17.246) \times 100}{0.171} = 0.585 \%$

P = 0.171 g.

1.3.3. SULFATO DE BARIO (201) :

0.1 g. de litopón homogeneizado con agua destilada, se trata con 1 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 0.1 g. de clorato de potasio y se hierve hasta desaparición del olor característico del ácido sulfúrico y del color amarillento del cloro, se agregan 5 ml. de agua destilada y se filtra lavándose el precipitado con agua destilada. El residuo se calcina en un crisol lavado y se reporta en porcentaje.

CÁLCULOS :

$$\% \text{ BaSO}_4 = \frac{(C_2 - C_1) \times 100}{P}$$

BOND E :

C_2 = Peso del crisol + residuo calcinado

C_1 = Peso del crisol

P = Peso de la muestra

RESULTADOS :

C_2 = 17.149 g.

C_1 = 17.0795 % Sulfato de bario = $\frac{(17.149 - 17.0795) \times 100}{0.1} = 69.5$

P = 0.1 g.

1.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

- Sulfato de zinc (ins) %	28
- Humedad y materia volátil %	0.585
- Sulfato de bario %	69.5

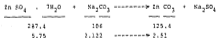
4. CARBONATO DE ZINC :

4.1. TECNICA DE SINTESIS (3) :

Se preparan soluciones de sulfato de zinc purificado y de carbonato de sodio 5.75 g. y 5.8 g. respectivamente, en 100 ml. de agua y por separado. Se introduce poco a poco la solución del sulfato de zinc en la de carbonato de sodio que está en exceso. Se calienta con baño de vapor sin dejarlo hervir, con el propósito de hacer más denso el precipitado y se filtra mejor. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se deja reposar durante media hora. Se filtra, se lava con agua destilada caliente y luego con agua fría, se seca, se muele y se pesa.

4.2. R E N D I M I E N T O :

Se producen 2.3 g. de los 2.51 g. esperados, así el rendimiento es del 91.61 % .



$$2.51 \quad : : \quad 100 \%$$

$$2.3 \quad : : \quad X$$

$$X = 91.61$$

ESPECIFICACIONES POR DETERMINAR :

- Carbonato de zinc %
- Humedad y materia volátil %
- Sulfatos %

4.3.1. CARBONATO DE ZINC :

- SOLUCION ESTANDAR DE FERROCIANURO DE POTASIO (111) :

Se pesan 3.112 g. de ferrocianuro y se disuelven en --
100 ml. de agua, se estandarizan calculando los gramos
de zinc por mililitro de solución.

- INDICADOR DIFENILAMINA :

0.1 g. de difenilamina se disuelve en 10 ml. de ácido-
sulfúrico concentrado.

- T E C N I C A D E A N A L I S I S (28) :

Se pesan aproximadamente 0.1 g. del pigmento, se humedeja
con con 4 ml. de agua, se disuelve en ácido clorhídri-
co, se neutraliza, etc. etc., de forma idéntica que en
los análisis de los pigmentos anteriores, ya que la --

técnica es la misma.

Se pesan aproximadamente 0.1 g. de pigmento y se procede como se ha indicado para el análisis del óxido de zinc ya que la técnica es la misma.

C A L C U L O S

$$\% \text{ ZnCO}_3 = \frac{V \times F \times f \times 100}{P}$$

D E N O T A

V = ml. de solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = óxido de zinc equivalente por ml. de solución de ferrocianuro de potasio (g/ml).

f = peso molecular del carbonato de zinc entre el del óxido de zinc.

P = peso de la muestra

R E S U L T A D O S

V = 7.1 ml.

F = 0.00657 g/ml

$$\% \text{ ZnCO}_3 = \frac{7.1 \times 0.00657 \times 1.54 \times 100}{0.0735} = 97.74$$

f = 1.54

P = 0.0735 g.

4.3.3. HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL :

La técnica es la misma en todos los casos. Se procede de la misma manera que en los casos anteriores.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{P}$$

D O N D E :

C_1 = Peso del crisol + muestra antes del secado.

C_2 = Peso del crisol + muestra después del secado.

P = Peso de la muestra.

R E S U L T A D O S :

C_1 = 17.198 g.

C_2 = 17.1975 g.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(17.198 - 17.1975) \times 100}{0.119} = 0.42 \%$$

P = 0.119 g.

4.3.3. DETERMINACION DE SULFATOS (10) :

Una cantidad conocida de la muestra se mezcla con agua, se agita fuertemente y se filtra. Al filtrado se le adiciona 1.0 g. de cloruro de amonio, 10 gotas del indicador de rodronato de sodio, preparado precisamente antes de la titulación disolviendo 0.015 g. de rodronato en 5 ml. de agua y un volumen conocido y en exceso de solución 0.2N de cloruro de bario. Se tapa el recipiente y se agita vigorosamente para precipitar los sulfatos al estado del sulfuro de bario, el cual se titula con solución de 0.2N de sulfato de potasio, hasta decoloración de la solución.

$$V_{\text{BaCl}_2} = V_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \text{ml. eq. SO}_4$$

$$1 \text{ ml. de solución 1. N de BaCl}_2 = 0.48 \text{ g. SO}_4$$

Se prepara un blanco sin muestra con las mismas cantidades de los demás componentes, se compara con los volúmenes resultantes de cloruro de bario en el problema, si los resultados son los mismos se concluye que la muestra está exenta de sulfatos.

	MUESTRA G.	BaCl ₂ 0.2N	K ₂ SO ₄ 0.2N
BLANCO	0.00	10.0 ml.	9.7 ml.
MUESTRA 1	0.15	10.0 ml.	9.8 ml.
MUESTRA 2	0.155	10.0 ml.	9.7 ml.

Analizando los datos del cuadro anterior, se nota que la diferencia entre los volúmenes de cloruro de bario y el sulfato de potasio (2.3 ml.), es el mismo, tanto para el blanco como para los problemas por lo que, se puede afirmar que las muestras están libres de sulfatos.

4.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

- Carbonato de zinc (ZnCO ₃) %	-----	97.74
- Humedad y materia volátil %	-----	0.42
- Sulfatos solubles %	-----	0.69

5. SILICATO DE ZINC :

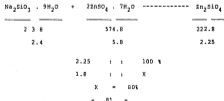
5.1. TÉCNICA DE SÍNTESIS (17) :

Se disuelve por separado 2.4 g. de silicato de sodio en 10 ml. de agua y 5.6 g. de sulfato de zinc en la misma cantidad de agua. Se calienta un poco antes de mezclarse. Se agrega poco a poco la solución de sulfato de zinc en la de silicato de sodio hasta que no se produzca más precipitado.

Se calienta durante media hora en baño de vapor, se enfría dejando reposar el precipitado media hora más. Se filtra, se lava con agua destilada, se seca y se pesa.

5.2. R E N D I M I E N T O :

Se obtiene 1.8 g. de silicato de zinc de los 2.348 g. separados, según la siguiente reacción.



5.3. ANALISIS :

ESPECIFICACIONES POR DETERMINAR :

- % Silicato de zinc
- % Humedad y materia volátil
- % Sulfatos.

5.3.1. SILICATO DE ZINC :

- TÉCNICA DE ANALISIS :

La técnica de análisis para el silicato de zinc es la misma que la del óxido de zinc ya mencionada con anterioridad. Se pesa aproximadamente 0.1 g. de muestra, se disuelve con ácido clorhídrico, se filtra y se procede de acuerdo al método ya conocido.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Zn}_2\text{SiO}_4 = \frac{V \times F \times f \times 100}{P}$$

D O N D E :

V = ml. de solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = óxido de zinc equivalente por ml. de solución de ferrocianuro de potasio (g/ml).

f = peso molecular de silicato de zinc entre el del óxido de zinc.

P = peso de la muestra.

R E S U L T A D O S :

V = 10,2 ml.

F = 0,007 g/ml

$$\% \text{ Zn}_2\text{SiO}_4 = \frac{10,2 \times 0,007 \times 1,37 \times 100}{0,1} = 97,82\%$$

f = 1,37

P = 0,1 g

5.1.3. HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL :

La técnica es la misma seguida en los casos anteriores, -- por lo que se anotarán los cálculos con los datos obtenidos únicamente.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{P}$$

D O N D E :

C_1 = Peso del crisol + muestra antes del secado.

C_2 = Peso del crisol + muestra después del secado.

P = Peso de la muestra.

R E S U L T A D O S :

C_1 = 17.832 g.

C_2 = 17.831 g.

$$\% \text{ humedad} = \frac{(17.832 - 17.831) \times 100}{0.127 \text{ g.}} = 0.8 \%$$

P = 0.127 g.

5.3.3. DETERMINACION DE SULFATOS :

La técnica aplicada en esta determinación es la misma es -
plicada con detalle en el análisis del pigmento anterior,-
por lo que sólo se anotarán los datos obtenidos.

	HUESTRA	BaCl ₂ 0.2N	K ₂ SO ₄ 0.2N
BLANCO	0.00 g.	10.0 ml.	2.7 ml.
HUESTRA 1	0.01 g.	10.0 ml.	2.7 ml.
HUESTRA 2	0.05 g.	10.0 ml.	2.7 ml.

Como la diferencia de volúmenes entre el cloruro de bario-
y el sulfato de potasio es la misma (2.3 ml.) que la del
blanco se dice entonces, que la muestra está exenta de sul-
fatos.

5.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

-	Silicato de zinc %	-----	97.82
-	Humedad y materia volátil %	-----	0.8
-	Sulfatos %	-----	0.0

6. FOSFATO DE ZINC :

6.1. TÉCNICA DE SÍNTESIS (17) :

Una solución de sulfato de zinc con éste en exceso, preparado con 8.0 g. disueltos en 200 ml. de agua, se vierten poco a poco en una solución de fosfato dibásico de sodio preparada con 2.5 g. de éste en 100 ml. de agua, se agita conforme se va vertiendo y se calienta. El precipitado formado se calienta a ebullición durante 5 minutos en baño de vapor, se enfría y se deja reposar durante media hora. Se filtra, se lava con agua destilada, se seca y se pesa.

6.2. R E N D I M I E N T O :

Se obtiene 2.65 g. del pigmento de los 3.22 g. esperados.

<u>$2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	+	<u>$3\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$</u>	-----	<u>$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>
35.6	+	162.7		458.2
2.5	+	6.06		3.22
		3.22	: :	100 %
		2.65	: :	X
		X	=	82.34

6.3. A N A L I S I S :

ESPECIFICACIONES POR DETERMINAR :

- 1 Fosfato de zinc
- 1 Humedad y materia volátil
- 1 Sulfatos.

6.3.1. F O S F A T O D E Z I N C :

- T E C N I C A D E A N A L I S I S :

Se sigue la misma técnica utilizada para el análisis de los pigmentos anteriores, por lo que no se entra en detalle respecto de ésta y sólo se dan los resultados para efectuar los cálculos.

C A L C U L O S :

$$\% Zn_3(PO_4)_2 = \frac{V \times F \times f \times 100}{P}$$

D O N D E :

V = ml. de solución de ferrocianuro de potasio requeridos para la titulación de la muestra.

F = equivalente de óxido de zinc de la solución de ferrocianuro de potasio (g/ml).

f = peso molecular del fosfato de zinc entre la del óxido de zinc.

P = peso de la muestra.

R E S U L T A D O S :

V = 5.7 ml.

F = 0.0045 g/ml.

f = 1.876

P = 0.07 g.

$$\% Zn_3(PO_4)_2 = \frac{5.7 \times 0.0045 \times 1.876 \times 100}{0.07 \text{ g.}} = 99.29\%$$

4.3.2. HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL :

La técnica es la misma que para todos los demás pigmentos - analizados, se anotan únicamente los datos necesarios para los cálculos.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{P}$$

D O N D E :

C_1 = Peso del crisol + muestra antes del secado.

C_2 = Peso del crisol + muestra después del secado.

P = Peso de la muestra (g).

R E S U L T A D O S :

C_1 = 17.1850 g.

C_2 = 17.1845 g. $\% \text{ Humedad} = \frac{(17.1850 - 17.1845) \times 100}{0.136} = 0.4 \%$

P = 0.136 g.

6.3.3. DETERMINACION DE SULFATOS :

Se anotan únicamente los datos obtenidos para esta determinación puesto que la técnica se explica con detalle en el análisis del carbonato de zinc visto anteriormente.

	HUESTRA (PESO)	BaCl ₂ 02.N	K ₂ SO ₄ 0.25
BLANCO	0.02 g.	12 ml.	10.3 ml.
MUESTRA 1	0.109 g.	12 ml.	10.3 ml.
MUESTRA 2	0.0875 g.	12 ml.	10.3 ml.

Al igual que para los dos anteriores pigmentos, se comparan las diferencias de volumen entre el cloruro de bario y el sulfato de potasio, se comparan con el blanco y si son iguales se concluye que el problema no tiene sulfatos.

6.4. ESPECIFICACIONES :

RESULTADOS EXPERIMENTALES :

-	1	Fosfato de zinc	99.29
-	1	Humedad y materia volátil	0.4
-	1	Sulfatos solubles	0.00

CAPÍTULO IV

1. INDICADORES ECONÓMICOS SELECCIONADOS :

Este capítulo es una recopilación lo más reciente posible de datos acerca de la importación y exportación tanto de las materias primas utilizadas en la síntesis de estos pigmentos blancos, así como de los pigmentos mismos. También se dan precios encontrados en el mercado con el fin de determinar si es costeable o no su obtención con las materias primas utilizadas. Los datos que se consideraron de mayor importancia se enmarcan en los cuadros siguientes:

1.1. DATOS DE IMPORTACION (12) :

PRODUCTO :	VALOR (dólares)	VOLUMEN (kilos)	PRECIO MEDIO /kg. dólares
Sulfuro de zinc	1,182	1,334.5	2.38
Sulfuro de sodio	43,195	89,186.0	0.48
Sulfato de zinc	18,594	13,394.0	1.40
Fosfato de sodio	30,795	13,349.5	2.32
Carbonato de sodio	1'410,581	25'000,000.0	0.14
Carbonato de potasio	483,384	636,873.0	0.76
Silicato de sodio	17,177	20,303.2	0.85
Oxido de zinc	56,991 kg.	71'221,000.00 pasca.	

Con excepción del último dato, correspondiente al óxido de zinc fechado en agosto de 1986, todos los demás datos de agosto de 1988.

1.2. DATOS DE EXPORTACION (32) :

PRODUCTO :	VALOR (dólares)	VOLUMEN (kilos)	PRECIO MEDIO (/kg.)dólares
Sulfuro de zinc	-----	-----	---
Sulfuro de sodio	106	432.8	0.25
Sulfato de zinc	863,551	1'992,043.6	0.43
Fosfato de sodio	-----	-----	---
Carbonato de sodio	873	24,950.0	0.03
Carbonato de potasio	108,142	285,030.0	0.37
Silicato de zinc	489,402	2'577,551.0	0.19
Oxido de zinc	21'197,076 kg. --- 2'159,356,000.00 pesos.		

lo mismo que en los datos de importación, todos los datos --
anteados aquí, son de agosto de 1988, excluyendo el del --
óxido de zinc que corresponde al año de 1986 (37).

1.3. DATOS OBTENIDOS DEL MERCADO :

Precio aproximado de las materias primas utilizadas en la --
elaboración de los pigmentos :

PRODUCTO :	PRECIO PROMEDIO POR KG. (M.M.)	CANTIDAD UTILIZADA (KG)	COSTO (M.M.)
Zinc	142,173.65	1,744	247.95
Sulfato de zinc	37,302.25	28.65	1,068.70
Sulfuro de sodio	143,627.10	5.0	718.15
Sulfuro de bario	326,892.34	1.85	604.75
Carbonato de sodio	47,153.10	5.0	235.80
Metasilicato de sodio	356,437.20	2.4	855.45
Fosfato de sodio	40,064.00	2.5	100.20

Acercas del precio en el mercado de los pigmentos, sólo se ch
tuvieron los datos siguientes :

PRODUCTO :	PRECIO POR KG. (M.M.)	CANTIDAD OBTENIDA (KG)	COSTO DE PREP. (M.M.)	% PIGMENTO SINT. (M.M.)
Oxido de zinc	60,031.00	2.2	247.95	132.70
Sulfuro de zinc	818,973.65	1.86	942.00	1,523.30
Carbonato de zinc	747,644.80	2.1	450.30	1,719.60
Silicato de zinc	125,538.00	1.8	1,071.80	226.00

En términos generales, se podría decir que el balance es positivo, aún y cuando parezca desfavorable para los casos del óxido de zinc y silicato de zinc, pero, se debe tomar en cuenta que su obtención a nivel industrial es a partir de los minerales y no del metal ya procesado en el caso de óxido ni las materias primas utilizadas para la preparación del silicato. Además es de tomarse en cuenta que, de los minerales se obtienen otros subproductos, lo que hace en cierto modo más barato el producto -- que las materias primas.

Para los otros dos casos, es evidente su costeabilidad, puesto que, el sulfuro de zinc se importa en su totalidad y el producto en el mercado es muy caro. El carbonato de zinc si bien no se importa, los datos que se obtienen es que el producto como tal sí es muy caro en el mercado, por lo que sí convendría su preparación y resultaría bastante costable.

En cuanto al litopón y al fosfato de zinc, al no encontrarse datos sobre ellos, se piensa que no se producen en el país. Debido a su dificultad para encontrarse en el mercado, resulta conveniente su preparación; aunque queda un poco en duda el costo de preparación del litopón, es evidente que las materias primas para obtener el fosf

to de zinc, son más baratos, por lo tanto, es de pensarse que el pigmento en sí también es costoso.

C A P Í T U L O V

I. PRUEBAS PARA LOS PIGMENTOS :

Existe una serie de pruebas que se hacen a los pigmentos - por medio de las cuales se puede tener una constancia de - su calidad; para el caso de esta tesis las pruebas que interesan son las siguientes (20) (33) :

- ABSORCION DE ACEITE
- ABSORCION DE AGUA
- C O L O R . T
- RESISTENCIA A LA LUZ

Con estas pruebas se trata de demostrar la utilidad y la - calidad de los pigmentos sintetizados, cuyo empleo principal sería el de preparar colores (en este caso blancos), para pinturas al óleo solicitadas por la Escuela Nacional de Artes Plásticas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

1.1. ABSORCIÓN DE ACEITE :

Se agrega gradualmente aceite de linaza a una cantidad conocida del pigmento, el aceite deberá ser crudo y de índice de acidez de 1 a 3. Se presiona enérgicamente después de cada adición mediante una espátula de acero flexible. - Se da por concluida la determinación cuando se ha incorporado al pigmento la cantidad de aceite necesaria para formar una pasta que no se separa, no se rompe ni se resbala de la espátula al levantarse con ella. Del peso del pigmento y del peso del aceite usado se puede calcular el porcentaje de aceite requerido para humedecer el pigmento.

1.2. ABSORCIÓN DE AGUA :

Para este caso en especial, se toma como base la insolubilidad en agua de los pigmentos probados, de donde se puede argumentar que la absorción de agua es prácticamente nula.

1.3. COLOR :

Se prepara una masilla homogénea del pigmento con aceite de linaza crudo y de índice de acidez de 1 a 3, se extien-

de sobre una placa de vidrio y se muele con moleta de vidrio esmerilado con un movimiento circular y con presión constante, hasta completar 25 ciclos, se reuna la pasta y se repite la operación tres veces más, completando 100 ciclos en cuatro operaciones, se extiende sobre una placa de vidrio junto a una muestra tipo preparada en igual forma; comparándose a simple vista el color en un lugar con luz difusa.

1.4. RESISTENCIA A LA LUZ:

Se preparan dos muestras de la misma forma que para la determinación de color, al mismo tiempo, se preparan dos muestras tipo (se preparan con óxido o sulfuro de zinc del laboratorio de la forma descrita en el punto 1.3). Una de las muestras a analizar y una de las muestras tipo se exponen a la luz del sol en ventanas con orientación sur, por un período comprendido de 48 horas de luz. Se comparan con las muestras no expuestas y se observan tanto el oscurecimiento como los cambios ocurridos.

A continuación se muestra un cuadro en el que se resumen los resultados observados en las pruebas señaladas.

PIGMENTO :	ASORCIÓN DE ACEITE	ASORCIÓN DE AGUA	COLOR	RESISTENCIA A LA LIZ
Oxido de zinc	+	-	+	+
Sulfuro de zinc	+	-	+	+
Litopón	+	-	+	+
Carbonato de zinc	+	-	+	+
Silicato de zinc	+	-	+	+
Fosfato de zinc	+	-	+	+

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

I. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS :

- RESULTADO DE LA SINTESIS :

<u>P I G M E N T O :</u>	<u>RENDIMIENTO (%)</u>	<u>PUREZA (%)</u>
Oxido de zinc	91.93	98.60
Sulfuro de zinc	91.49	98.30
Litopón ZnS = BaSO ₄	91.04	98.0 69.5 (97.5)
Carbonato de zinc	91.63	97.74
Silicato de zinc	80.00	97.82
Fosfato de zinc	82.30	99.20

- Basándose en el cuadro anterior, se advierte que los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento y pureza, -- son bastante aceptables, aún y cuando se piensa que algunos rendimientos se pueden mejorar. En términos generales, los resultados son positivamente buenos.

- Como se podrá notar, se trata de utilizar en cada una de las síntesis efectuadas las materias primas que además de ser las más adecuadas para la obtención de los productos, también fueran relativamente baratas y fáciles de conseguir. Asimismo, se apreciará en los datos de importación-exportación, que si bien algunos materiales se compran al extranjero también algunos otros se venden, equilibrando de alguna manera la economía del país, apoyando la elección de dichas materias primas, -- de las que se hizo un análisis económico en el capítulo IV y las técnicas de síntesis descritas en el capítulo III de este trabajo.

- Nótese también, que en los datos recopilados no hay -- apuntes en relación con al menos tres de los pigmentos-sintetizados, de donde se puede entrever la necesidad -- de su producción; además, en el caso del sulfuro de zinc, éste se importa en su totalidad y como se puede -- observar en el transcurso del trabajo, su producción no

es del todo difícil, lo mismo que el carbonato de zinc, que en el mercado es caro pero su preparación no es tan costosa y resulta relativamente sencilla.

- Acerca de los usos de los pigmentos preparados ya se hizo mención en capítulos anteriores. Estos podrían ser empleados en la preparación de pinturas al óleo en trabajos realizados por la Escuela Nacional de Artes Plásticas de la Universidad Nacional Autónoma de México, -- así de los otros muy variados usos que tiene prácticamente en todas las industrias.
- Las pruebas que se hacen a los pigmentos son esencialmente las comentadas en el capítulo anterior y, todos los pigmentos dan resultados suficientemente satisfactorios.
- A pesar de que este trabajo de tesis se realizó de una manera un tanto austera, no se escatimaron esfuerzos para llevarlo a cabo, ajustándose a las condiciones prevalecientes en el laboratorio y superando obstáculos que de una manera casi espontánea surgen al desarrollar una empresa de esta índole.

- Se prepararon los productos fijados en el inicio de la tesis con una relativa facilidad, su análisis y rendimiento muy buenos, las materias primas se consiguen -- sin mucha dificultad y casi todas a un costo no muy alto, por lo que se piensa que es factible su manufactura a una escala industrial, lo suficientemente costosa. Con todo esto, se puede afirmar el cumplimiento de los objetivos establecidos para efectuar el trabajo.

- Queda también, el anhelo de que en trabajos posteriores se tenga presente el contenido de esta obra, con el fin de subsanar algún problema inherente al tema o bien para darle una mayor proyección encaminada, al fin y al cabo, al encuentro de alternativas productivas tan necesarias en todo tiempo, en un país como el nuestro.

B I B L I O G R A F I A

- 01.- Kirk Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
Vol. 17
3ed. Edición
John Wiley & Sons
New York (1962)
- 02.- Cotton, F.A. and Wilkinson G.
Química Inorgánica Avanzada
Ed. Linceo
México (1960)
- 03.- Química de Masgrat
Gran Enciclopedia de Química Industrial
Técnica, Práctica y Analítica
Tomo 9, Partes 1 y 2
Francisco Gais - Editor
Barcelona (1960)
- 04.- Patton, T.C.
Pigment Handbook
Vol. I and III
John Wiley & Sons.
New York (1972)
- 05.- Tokarszewski, L., Gaps, H., Lecondrge, I. Fire-resistant mixture
for coating textil whit rubber. Chem. Abst. 92, 130328p, 1980.
- 06.- Mirza, K., Mhucka, S. A study of deterioration of white colorant
in painting. Chem. Abst. 97, 199197E, 1982.
- 07.- Kato, H. Zinc white (pigment) for artist. Chem. Abst. 102, 24827c, 1967.
- 08.- Schierajski, T., Ludz Mirza, I., Palcz, B., Progra, H., Schierajski, K.
Determination of parameters decisive for electro photographic properties
of zinc oxide. Chem. Abst. 92, 172422a, 1980.
- 09.- Singer, F. y Singer, S.S.
Enciclopedia de La Química Industrial
Tomo 9, Vol. 1, Química Industrial
Ed. 1960
Bilbao, España. (1978)
- 10.- Hitachi Electric Works, Ltd. low melting milky white glass suitable
as coating glass. Chem. Abst. 95, 47810r, 1981.

- 11.- Dstín, G.Y., Vinogradov, T.L., Tsvetkov, G.S. Lubricant greases
Chem. Abstr. 31, 36360r, 1950.
- 12.- Martindale, W.A.
The Extra Pharmacopoeia
27th. Edition
The Pharmaceutical Press
London (1974)
- 13.- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
Norma Oficial de Calidad para Oxido de Zinc
No. de Norma: NS-44
Dirección General de Normas
México (1947)
- 14.- Snell, F.D. and Ettré, L.S.
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis
Vol. 17
Interscience Publisher
New York (1975)
- 15.- Mori, K. Zinc Sulfide Pigments. Chem. Abstr. 36, 87041t, 1952.
- 16.- Supone, R.F. Blue-grey low infrared emitting coating. Chem.
Abstr. 36, 87186n, 1957.
- 17.- Kraus, G.
Química Inorgánica Preparativa
Ed. Reverte, S.A.
México (1958).
- 18.- Berl - Lurie - S'ans
Métodos de Análisis Químico Industrial
Tomo V, parte II
Ed. Labor, S.A.
Barcelona (1948)
- 19.- Srookina, I.I., Gurvich, Ye. A., Al'tshinses, V.S., Kocherzinskina, N.S.
Properties of white rubbers containing the new pigment 1-70 Chem.
Abstr. 104, 150546n, 1956.
- 20.- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
Norma oficial de Calidad para "Litophor"
No. de Norma: 844-1955
Dirección General de Normas
México (1955)
- 21.- The Merck Index
An Encyclopedia of Chemical and Drugs
8th. Edition
Merck & Co, Inc.
Rahway, N.J., U.S.A. (1968).

- 22.- Weast, R.C., and Astle, M.J.
Handbook of Chemistry and Physics
62nd, Edition
CRC Press, Inc.
Boca Raton, Florida (1982)
- 23.- Takeuchi, T. Preparation of basic zinc carbonate. Chem. Abst. 104,
176910c, 1986.
- 24.- Brauer, G.
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry
10th. Edition
Mc. Graw-Hill Book Company
New York (1965)
- 25.- Dean, J.A.
Lange's Handbook of Chemistry
10th. Edition
Mc Graw - Hill Book Company
New York (1965)
- 26.- Anderson, H.L., Radklov, R.M. Surgical cements. Chem. Abst. 83,
54242, 1980.
- 27.- Grati, P.S. Zinc phosphate production using zinc oxide. Chem. Abst.
92, 7925p, 1980.
- 28.- Annual Book of ASTM
Part 29, D 3280 - 79, Paint-pigments, resins and polymers
A S T M
Philadelphia, Pa. U.S.A. (1980)
- 29.- Rossin, J.
Reagent Chemicals and Standards
Whit methods of testing and assaying
4th. Edition
D. Van Nostrand Company, Inc.
Princeton, New Jersey (1961)
- 30.- Grano, F.B.
Análisis Químico Cuantitativo
Ed. Ferrus
México (1981)
- 31.- Vogel, A. I.
Química Analítica Cuantitativa
Vol. 1
Ed. Kapeluz, S.A.
Buenos Aires, Arg. (1968).

- 32.- Dirección General de Estadística Sectorial e Informática
Sistema de Estadísticas de Comercio Exterior
Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
México (1988)
- 33.- Escobar, M.
Los Materiales de pintura y su empleo en el arte
Ed. Sewart, S.A.
México (1987)
- 34.- Stock, E.
Manual para la Industria de Lacas y Pinturas
Ed. Sewart, S.A.
México (1987)
- 35.- Dirección General de Control de Alimentos, Bebidas y Medicamentos
Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexicanos
4a. Edición
Secretaría de Salud
México (1974)
- 36.- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los E.U.M.
Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
México (1986)
- 37.- Nueva Tarifa del Impuesto general de Importación-exportación
Tomo II y III
Ed. Información Avanzada de México, S.A.
México (1986)
- 38.- Owa, M.V. The chemistry of art. *Jour. of Chem.* 25, 56 (4)
255-269, 1980.
- 39.- Dudley, H. Paint and Pigments. *Jour. of Chem.* 25, 56, (4)
270-271, 1980.
- 40.- Torriano, G., Papp, A. New rust-inhibiting paints of low toxicity
Chem. Abstr. 95, 117113y, 1981.
- 41.- Shushanashvili, A.I., Tsarava, Th. P. Corrosive pigments.
Chem. Abstr. 92, 98430a, 1981.
- 42.- Maslikova, M.A. Chernizhkov, D.I. Binder. *Chem. Abstr.* 99, 57915a,
1983.
- 43.- Holcombe, C.E. Jr., Masters, D.R. Speciality zinc oxide oxents
Chem. Abstr. 100, 198816c, 1983.
- 44.- Semakov, A.A., Blokh, G.A., Bondarenko, V.V.
Crosslinking of composition produced from resin and dask = 18.
Rubbers in the presence of metal sulfides and pigments
of vulcanizates. *Chem. Abstr.* 105, 139579w, 1987.