

2 gráfs. d. d. t.

667 (04)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

CRISTALIZACION DE LA SAL DE ANILINA EN SUS AGUAS MADRES  
POR MEDIO DE ELECTROLITOS

T E S I S  
que para su  
EXAMEN PROFESIONAL DE QUIMICO  
p r e s e n t a

FERNANDO VILLA RIQUELME



QUIMICA

México, D. F.

1950



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**A MIS PADRES,  
CON TODO CARINO Y RESPETO.**

**CON TODA MI GRATITUD Y RESPETO A MIS MAESTROS.**

## **SUMARIO**

### **INTRODUCCION**

- I.- Materias Primas Empleadas**
- II.- Análisis de las Materias Primas**
- III.- Cristalización de la Sal en sus Aguas Madres**
- IV.- Conclusión**

### **BIBLIOGRAFIA**

## INTRODUCCION.-

El Clorhidrato de Anilina tiene importante uso en la Industria Textil, siendo empleada esta Sal en el Estampado de Telas de Algodón. Su aplicación es principalmente como de Negro de Anilina, siendo importante que la Sal empleada se encuentre seca y neutra.

En la Industria, la obtención del Clorhidrato de Anilina tiene lugar haciendo reaccionar cantidades (equimoleculares) de Acido Clorhídrico y anilina en recipientes de piedra y, separando el precipitado por centrifugación.

En el proceso se observa que no tiene un rendimiento teórico, pues una considerable cantidad de Clorhidrato de Anilina queda en el seno de las aguas madres.

Se han ideado diferentes métodos para la recuperación total del producto, siendo los más usados los siguientes

- 1.- Concentración de las aguas madres por calentamiento.
- 2.- Pasando una corriente de gas Acido Clorhídrico hasta completa saturación.

Este trabajo tiene por objeto encontrar un método eficaz y económico para obtener en la producción del Clorhidrato de Anilina, su máximo rendimiento, haciendo uso de Cloruro de Sodio como Electrolito, a fin de saturar completamente el agua existente en las aguas madres y, hacer precipitar el resto de la Sal que queda en su seno.

Este método puede tener ventajas sobre los dos anteriormente citados, pues ya que en el 1.- se tiene la desventaja que siendo la

anilina un cuerpo sumamente volátil se perdería demasiada en la con  
centración y, en el 2.- se tiene la desventaja de su alto costo.

## CAPITULO I

### MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

ANILINA.- La Anilina se descubrió en la destilación del Añil o Indigo (Unverdorden, 1826) y más tarde fué aislada de una de las fracciones de la destilación del alquitrán de Hulla (Runge, 1834). En 1840, Fritzsche, mejoró el método de preparación a partir del Indigo, consistente en calentar el colorante natural con álcalis concentrados, estableció la fórmula de la Anilina y fué quien propuso el nombre que ha sido aceptado universalmente después, y que deriva precisamente de la palabra española para designar el Indigo; dicho método constituyó la forma más práctica de preparar semejante compuesto que, por entonces, era considerado como un raro producto Químico.

En la reducción del Nitrobenceno se obtuvo más tarde una base que fué identificada con el producto de degradación del añil (Zinin 1842) y al desarrollarse en la Industria del Alquitrán de Hulla, esta reacción llegó a constituir el método típico para producir técnicamente un compuesto químico que ha venido a ser uno de los fundamentales en la Industria, fabricándose en la actualidad en la proporción de varios miles de toneladas por año. La Anilina se transforma en una serie de derivados substituídos en el núcleo y en diversos productos de sustitución en el Atomo de Nitrógeno (N-Metily N,Ndimetil- Anilinas, Acetanilida, etc.).

La Anilina se encuentra en estado natural en poca cantidad en



los productos de destilación del Carbón, Hueso y Turba. Aunque la mayor parte se obtiene directamente del carbón de hulla y benceno, y por la acción de los agentes reductores sobre el Nitrobenceno. La Anilina también se puede obtener pasando vapores de Benceno y Amonio por un tubo calentado al rojo, pero parece que el mejor método es el de calentar Fenol cerca de los  $300^{\circ}\text{C}$ . durante 20 hr. en presencia de Cloruro de Amonio y Magnesio Zinc como Catalizador.

La Anilina se puede purificar por destilación fraccionada o -- por conversión a su derivado acetilado, este es recristalizado en agua y, por Saponificación produce Anilina pura.

La Anilina pura es un líquido aceitoso, incoloro, de olor ligeramente vinoso y aromático, de sabor acre, es fuertemente refractario pero no tiene poder rotatorio.

Cuando es muy pura, cristaliza a  $6^{\circ}\text{C}$  pero una pequeña cantidad de impureza reduce bastante el punto de solidificación. Su punto de Ebullición es de  $174.8^{\circ}\text{C}$  en el D.F. y no se descompone al destilarse. Su peso específico es de 1.0389 a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1.0842 a  $4^{\circ}\text{C}$  comparado con el agua a  $4^{\circ}$ . Su coeficiente de expansión es de 0.0008181.

Al exponerse al aire o a la luz, la Anilina adquiere un color amarillo o café, especialmente a temperatura elevada (este cambio tiene lugar por las oxidaciones y no se presenta este fenómeno destilando al vacío y conservándola en la oscuridad).

La Anilina es sólo ligeramente soluble en agua 2.87 % a la temperatura ordinaria pero es más soluble en agua caliente. El agua también se disuelve en la Anilina 5 %. Puedan ser separadas en su mayor parte por destilación pasando el agua primero, pero las últi-

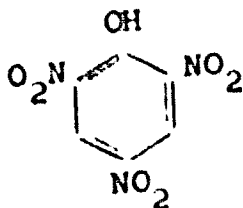
mas huellas sólo pueden ser removidas por una digestión prolongada con un Hidróxido Alcalino. Es completamente soluble en Alcoholes Me<sub>t</sub>ílico y Etílico, Eter, Acetona, Cloroformo, Sulfuro de Carbono e Hidrocarburos volátiles. La Anilina a su vez es solvente de Azufre, Fósforo, Indigotina, Alcanfor y Colofonia, pero no disuelve copai o caucho. Es un veneno activo, coagula la albúmina produciendo síntomas parecidos a los del Nitrobenceno.

La Anilina tiene propiedades básicas definidas. De ella se obtienen una gran serie de sales cristalizables, sin embargo, no produce ninguna acción sobre la Fenolftaleína o el papel tornasol, aunque sí afecta a algunos colores vegetales sensibles, tales como la Hematoxilina.). Desaloja el Amonio de sus sales a la temperatura de ebullición pero a su vez es desplazado en frío. Descompone las soluciones de muchas sales metálicas con precipitación de los correspondientes Hidróxidos.

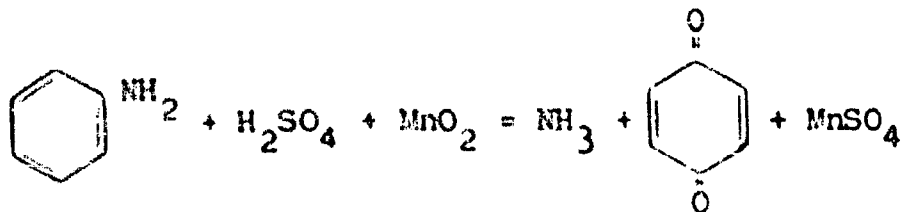
Bajo la influencia de agentes oxidantes, la Anilina nos da --- reacciones y productos que varían considerablemente de acuerdo con el agente de oxidación empleado:

a).- Cuando se trata la Anilina con un exceso de Acido Nítrico y la mezcla se evapora a 100°C, la base se descompone con formación de una substancia café.

Con pequeña cantidad de Acido Nítrico se forman varios compuestos coloridos, entre ellos el Acido Pírico:



b).- Cuando se trata con Acido Sulfúrico y Bióxido de Manganesio, la Anilina nos da Amoníaco y Quinona.

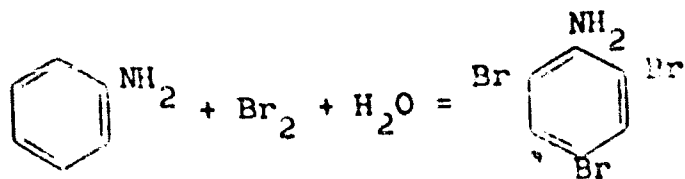


La mayor parte del producto sufre un cambio posterior.

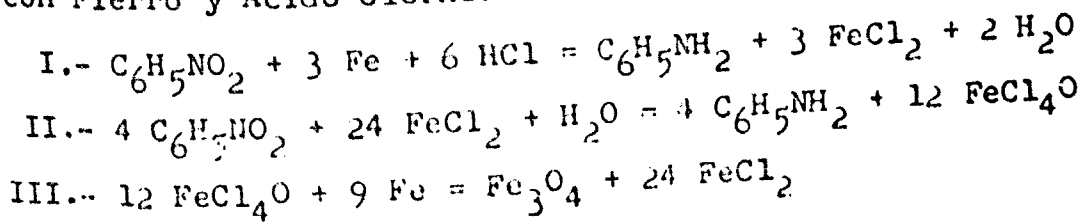
c).- Si la Anilina se disuelve en Acido Sulfúrico concentrado y se agregan unas gotas de Dicromato de Potasio, se produce un color rojo que cambia rápidamente al azul oscuro.

d).- Tratando la Anilina o alguna de sus sales en estado sólido con Acido Sulfúrico Concentrado y agregando una pequeña cantidad de Bióxido de Manganeso o algún otro oxidante, se produce una coloración púrpura.

e).- El Cloro actúa sobre la Anilina con gran violencia, produciendo una masa negra de Tricloro-Anilina. El Bromo tiene actuación similar y, al agregar agua de bromo se produce un precipitado rojo de 2,4,6, TriBromo-Anilina:



Obtención Industrial de la Anilina.- Como primera materia para la obtención de la Anilina, se emplea el Nitrobenzeno que es reducido con Fierro y Acido Clorhídrico:



Para realizar industrialmente esta reducción se usa un aparato que comprende una caldera de reducción de fierro fundido provista de agitador con unas placas de fierro sustituibles que sirven para proteger la parte inferior así como el fondo, contra el desgaste de masiado rápido producido por la acción frotante de las torneaduras.

En los aparatos usados en Alemania la caldera de reducción está constituida por tres piezas, hallándose además la inferior revestida de piedra, para evitar la acción corrosiva del Acido Clorhídrico sobre el fierro. La capacidad del aparato es de 3000 lt. El vapor necesario para calentar se introduce por un vástago tubular del agitador y escapa por el extremo más externo, junto a las aletas -- del agitador.

Las formas de trabajo varían de una a otra fábrica, pero casi siempre se introduce junto con el HCl necesario, el agua y parte -- del fierro, una solución de Cloruro Ferroso en la cual se va ver--- tiendo gradualmente el Nitrobenceno y la porción principal de Hierro de esta manera se conserva el dominio de la marcha de la reacción.

Si no se quiere aprovechar el Hidrógeno desprendido en la formación del cloruro, ya en esta fase se puede iniciar la introducción del Nitrobenceno.

Para la purificación final de la anilina se destila al vacío, en un aparato de fierro fundido de 18 000 lt. de capacidad, por lo que pueden destilarse en él hasta 15 000 kg. de Anilina.

Para ejecutar la purificación se carga el aparato con Anilina bruta y se abre la entrada de vapor, la primera fracción (aprox. 70 % del destilado) consiste en aceite de Anilina y agua y se envía pa

ra su separación a un recipiente separador, la fracción siguiente - constituye la llamada Anilina clara que consta de Aceite de Anilina junto con una pequeña cantidad de Benceno.

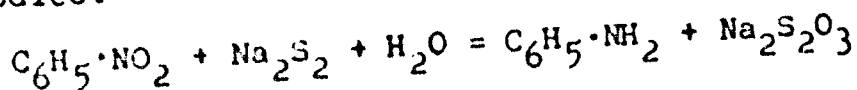
Si la reducción del Nitrobenceno se realizó correctamente, esa segunda fracción no debe de ser más del 4% del destilado.

Recógense esas dos fracciones, para destilarse de nuevo y así se separa Benceno y Anilina, La tercera fracción da finalmente la Anilina pura, clara y límpida.

El producto de la cola de destilación asciende aproximadamente al 5% del destilado total y por nueva destilación da el 80% de Anilina pura.

Por lo que se refiere a otros métodos de obtención de la Anilina, debemos mencionar el de la reducción del Nitrobenceno por la vía electrolítica, pero que no ha sido aplicado en la Industria por no poder competir con el de la reducción con Hierro.

Hay un buen método basado en la reducción del Nitrobenceno con disulfuro sódico:



Por este método se obtendrían buenos rendimiento y de las lecciones acuosas se obtendría fácilmente Tiosulfato Sódico, pero a pesar de todo resulta más caro que el primeramente expuesto.

ACIDO CLORHIDRICO.- El Acido Clorhídrico conocido en el comercio como Acido Muriático, es la otra materia prima indispensable para este trabajo. Es un gas incoloro, de olor picante y sabor ácido, muy soluble en agua, pues un volumen de ésta a 0°C. puede di-

solvent hasta 500 v. de aquél.

La solución concentrada de Acido Clorhídrico humea al aire por que el gas Clorhídrico que se evapora encuentra vapor de agua en el aire, con el que forma una disolución de tensión de vapor muy inferior a la del ácido concentrado y, así se precipita en forma de neblina.

El Acido Clorhídrico se puede obtener en la Industria por varios métodos, siendo uno de los principales.

I.- Tratando el Cloruro de Sodio con el Acido Sulfúrico; este método es a la vez de laboratorio, con la diferencia de que en el laboratorio, por no poder elevar mucho la temperatura además de Acido Clorhídrico resulta Sulfato Acido de Sodio con la pérdida de la mitad de Acido, en cambio en la Industria por verificarse esta operación en hornos de material refractario se puede hacer reaccionar el Sulfato de Acido de Sodio con el Cloruro de Sodio y así obtener mayor rendimiento de Clorhídrico.

II.- También se puede obtener haciendo pasar una mezcla de Anhídrido Sulfuroso, vapor de agua y aire por bloques de Cloruro de Sodio calentados a 600°C.



## MÉTODOS DE ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

**ANILINA.**- Para el cuanteo de la Anilina existen varios métodos, --- siendo los principales los que se describirán sigüientemente:

I.- Evaporando su solución etérea o de preferencia extrayéndola de la misma por agitación con Acido Clorhídrico diluido y después evaporando el ácido residual líquido y pesando el Clorhidrato.

II.- En circunstancias favorables se puede cuantear la Anilina después de dejarse en libertad de una solución de Acido Clorhídrico Concentrado, por la adición de un Hidróxido Alcalino.

III.- En el (I), en lugar de pesar el Clorhidrato, la sal puede ser redisuelta en agua y la solución titulada con Nitrato de Plata o bien con un Hidróxido Alcalino y Fenolftaleína o papel Tornasol como indicadores, exactamente como una cantidad equivalente de Acido Clorhídrico libre, el punto final de la reacción es perfectamente definido.

IV.- La Anilina libre en solución acuosa puede ser titulada satisfactoriamente con Acido Clorhídrico o Sulfúrico, empleando rojo congo como indicador, considerando como punto de neutralización aquél en que se obtienen un color violeta azulado que no cambia adicionando pequeñas fracciones de Acido ya que se requiere un gran exceso para obtener un azul puro, se dice que los resultados obtenidos no varían en un 0.2 % del resultado teórico (Julius).

V.- Probablemente el método más conveniente para titular Anilina es el del Promo:

A una muestra de Anilina perfectamente pesada en un pesafiltro se le disuelve en alcohol y depositando esa solución en un vaso de

precipitado se le va agregando Agua de Bromo hasta que cese de precipitar el 2,4,6, Tribromoanilina.

Siendo el factor = 0.2314.

----- o -----

ACIDO CLORHIDRICO.- Para el cuanteo de una sol. de Acido Clorhídrico concentrada (Comercial) se toma una Muestra del Acido, se tara exactamente volumétricamente (en matraz de aforo) se diluye convenientemente en agua destilada, y, se toman partes alicuotas que van a ser tituladas con una sol. de NaOH 0.1 N. con indicador de Anaranjado de Metilo.



## CAPITULO II

### ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

**CUANTEO DE ANILINA:**- Se pesa una cantidad de Anilina (2 g.) en un Pesafiltro perfectamente limpio, se disuelve en Alcohol, se pasa a un vaso de precipitados de 250 cc. Se agrega agua de Bromo con el objeto de formar el precipitado de Tribromoanilina (color rojo).

El precipitado se decanta y se filtra en un shot, lavándolo varias veces con agua destilada fría, hasta que el agua del lavado no contenga Bromo.

El shot con el precipitado se pone a secar a la estufa a 100 - 110°C y se pone en un desecador (Cloruro de Calcio) hasta peso constante, los cálculos se llevan a por ciento.

$$\text{P.M. Anilina} = 93$$

$$\text{P.M. Tribromo anilina} = 329.7$$

$$\text{Factor} = \frac{93}{329.7} = 0.2814$$

$$\text{Cálculo} \quad \frac{F \times P \times 100}{M} \quad \%$$

$$\text{Pureza de la Anilina empleada} = 88.9\%$$

**CUANTEO DE ACIDO CLORHIDRICO.**- Se tomó un volumen de 10 cc. de Acido Clorhídrico Comercial y se llevó a 1000 cc. con agua destilada en un matraz aforado. Se toman partes alicuotas de 10 cc. c/u y se vierten en matraces Erlenmeyer de 250 y se titula con una Sol. de Sosa 0.1 N, (Fixanal) con Anaranjado de Metilo como indicador.

CALCULO:

$$\frac{F \times V \times N \times 100}{M} = \%$$

Pureza del ácido empleado = 36.94%

Que de acuerdo con tablas corresponde a una densidad de

1.187 y de

43.75 g de HCl en 100 ml.



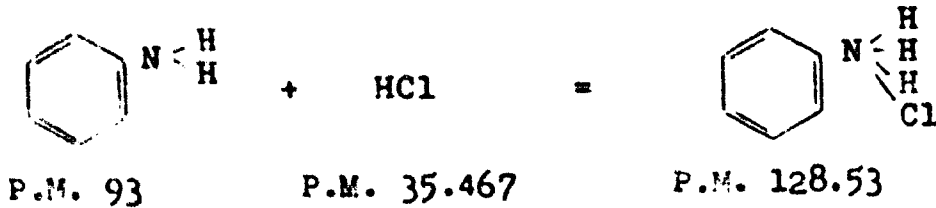
QUÍMICO

### CAPITULO III

#### CRISTALIZACION DE LA SAL EN SUS AGUAS MADRES

Ya teniendo las materias primas controladas se empezó a formar el Clorhidrato de Anilina con cantidades Estequiométricas de Anilina y Acido Clorhídrico.

La reacción de formación es la siguiente:



EXPERIENCIAS.- Para la obtención del Clorhidrato de Anilina se hizo lo siguiente:

En un vaso de precipitados de 800 se puso el Acido Clorhídrico y la Anilina necesaria (Anilina vertida sobre Acido) se deja reposar el tiempo necesario hasta que la cristalización del producto sea máximo. Las aguas madres fueron filtradas con una bomba de vacío y el precipitado obtenido se deja secar en atmósfera libre de ácidos. Las aguas madres resultantes del anterior filtrado se dejan cristalizar, volviendo a filtrar sucesivamente hasta que no haya más formación de cristales.

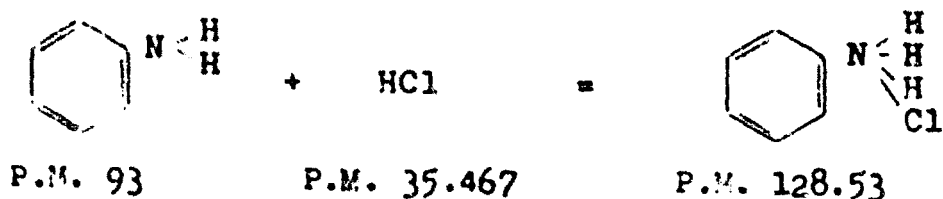
Hasta este paso se obtiene un rendimiento práctico de 71.7 % - por lo que las aguas madres deben ser tratadas posteriormente de algún modo para obtener un rendimiento mayor.

### CAPITULO III

#### CRISTALIZACION DE LA SAL EN SUS AGUAS MADRES

Ya teniendo las materias primas controladas se empezó a formar el Clorhidrato de Anilina con cantidades Estequiométricas de Anilina y Acido Clorhídrico.

La reacción de formación es la siguiente:



EXPERIENCIAS.- Para la obtención del Clorhidrato de Anilina se hizo lo siguiente:

En un vaso de precipitados de 800 se puso el Acido Clorhídrico y la Anilina necesaria (Anilina vertida sobre Acido) se deja reposar el tiempo necesario hasta que la cristalización del producto sea máximo. Las aguas madres fueron filtradas con una bomba de vacío y el precipitado obtenido se deja secar en atmósfera libre de ácidos. Las aguas madres resultantes del anterior filtrado se dejan cristalizar, volviendo a filtrar sucesivamente hasta que no haya más formación de cristales.

Hasta este paso se obtiene un rendimiento práctico de 71.7 % - por lo que las aguas madres deben ser tratadas posteriormente de algún modo para obtener un rendimiento mayor.

El tratamiento posterior para las aguas madres consiste en saturar (de acuerdo con el cálculo de agua existente en las aguas madres) con un electrolito tal como el Cloruro de Sodio:

El Electrolito actúa del modo siguiente: forma una solución saturada con el agua libre de las aguas madres y, permite de este modo la formación del Clorhidrato, ya que su formación era impedida por encontrarse en solución con el agua madre.

Se hicieron numerosas experiencias, y citaré los datos de la cual se llegó a un resultado más satisfactorio:

#### Materias Primas

Anilina 342.22 g de 88.9%

Acido Clorhídrico 112 g de 36.94% y 43.75 g de HCl/100 ml.

Transformándolo a Volumen:

Los 342.22 g de Anilina de 88.9% se destilaron para trabajar con --

Anilina de 100% y tenemos que:

308.5 g de Anilina 100%

de acuerdo con

$$V = \frac{M}{d} \quad y \quad M = 308.5 \quad y \quad d = 1.022/15^{\circ}C.$$

Volumen de la Anilina 301.8 ml.

100 ml. de HCl contienen 43.75 g de HCl

Llevándolo a volumen:

$$\frac{100}{x} = \frac{43.75}{112.6} \quad \therefore \quad x = 278.6 \text{ ml de HCl}$$

En recipiente de 800 cc (vaso de precipitados) se vertió la -- Anilina sobre el Acido Clorhídrico poco a poco pues la reacción es exotérmica, dejándole reposar 2 días para que acabaran de formarse

los cristales, se filtró en un embudo Buchner y matraz de filtra---  
ción al vacío con bomba eléctrica (en anteriores experiencias se --  
usó la tromba de agua, cosa que ocasionó muchas dificultades, pues  
pasaba mucha agua a la solución del filtrado), las aguas madres re-  
sultantes volvían a precipitar y se filtró sucesivamente hasta que  
no depositaran más cristales.

Peso de los precipitados secados previamente:

1ro. 167 g.

2do. 118 g.

3ro. 17.2 g.

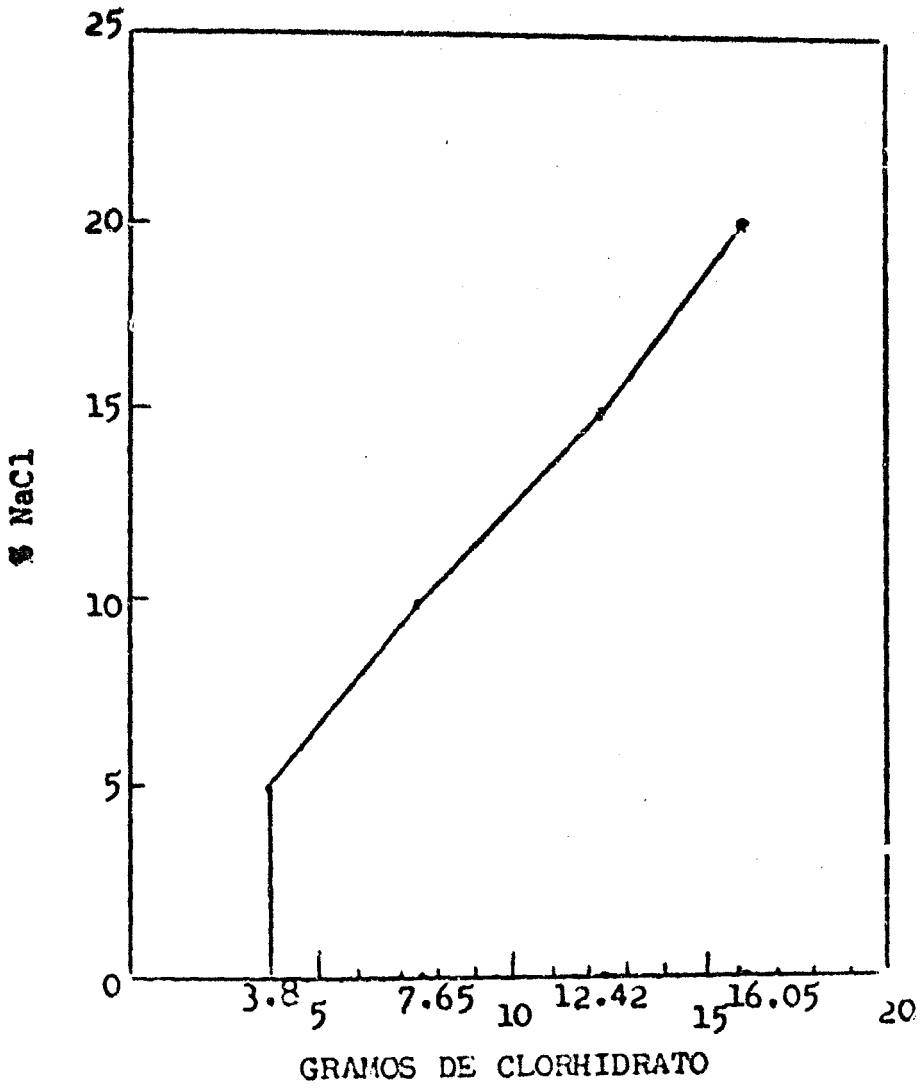
302.2 g. de Clorhidrato de Anilina, que corresponden al ---

71.7%

Quedaron 290 ml de aguas madres, pero se debe tomar en cuenta  
que los 278.6 ml. de HCl contienen 162.3 ml. de agua, por lo que --  
tomando porcentos tenemos que esos 290 ml. de aguas madres contie-  
nen 55% de agua.

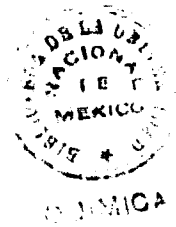
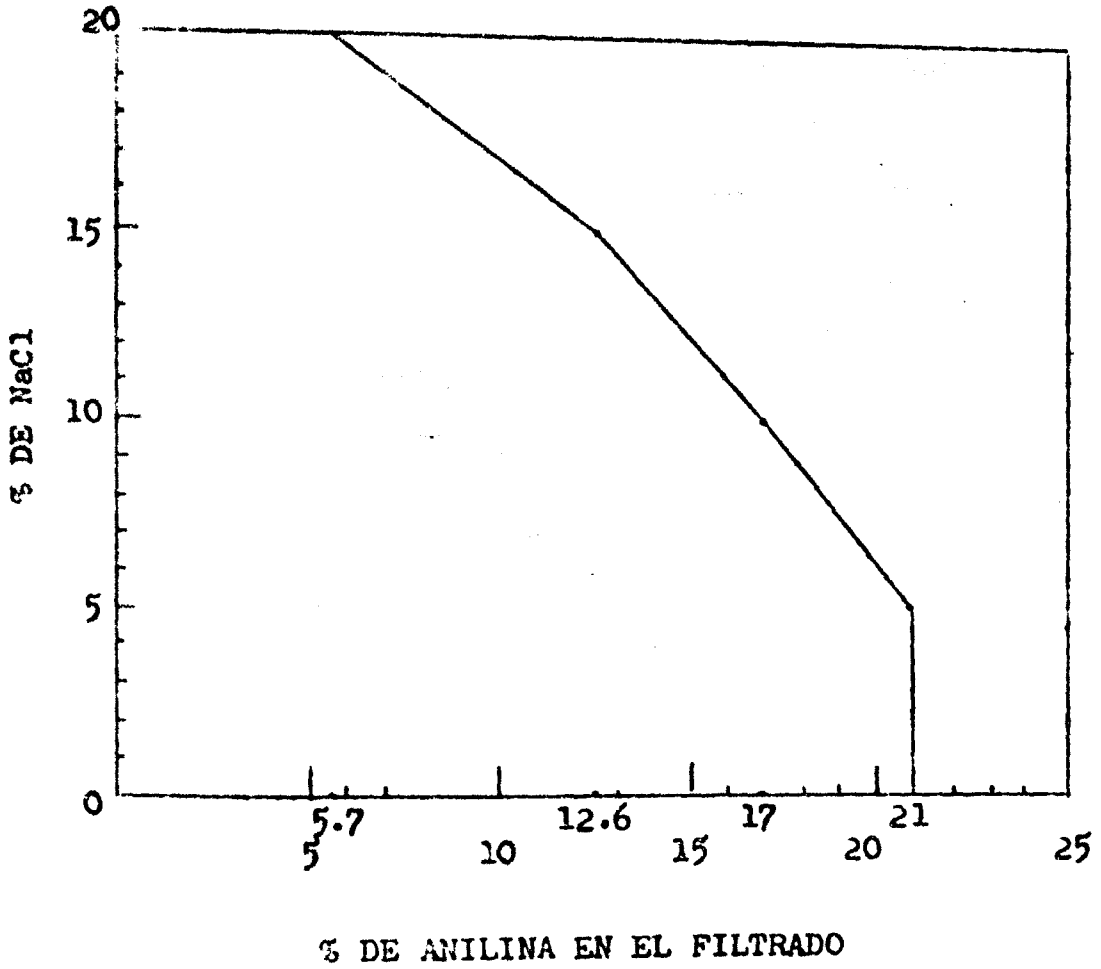
De acuerdo con esto se tomaron cuatro porciones de 50 ml. c/u  
(de aguas madres) y se procedió a disolverles diferentes cantidades  
del Electrolito (Cloruro de Sodio) 5, 10, 15 y 20% de acuerdo con -  
la existencia de agua en las aguas madres. (En pruebas posteriores  
se aumentó más del 20 % viendo que ya no hay solubilidad.)

	<u>1a. prueba</u>	<u>2a. prueba</u>	<u>3a. prueba</u>	<u>4a. prueba</u>
PESO DE LA SAL (Clorhidrato)	<u>1.37 g NaCl</u> 3.8 g	<u>2.75 g NaCl</u> 7.63 g	<u>3.2 g NaCl</u> 12.42 g	<u>5.5 g NaCl</u> 16.05 g
VOLUMEN DEL FILTRADO	45.6 ml	41 ml	37 ml	32 ml
TITULACION ANILINA EN EL FILTRADO	21 %	17 %	12 %	5.7 %



CHEMICA





## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

SATURANDO CON EL 20 % DE CLORURO DE SODIO EL AGUA LIBRE DE LAS AGUAS MADRES SE OBTIENE UN RENDIMIENTO DE 93.8 % DE ACUERDO CON EL RENDIMIENTO TEORICO DE LA REACCION Y SE PUEDE RECUPERAR FACILMENTE EL ELECTROLITO, POR LO QUE ESTE METODO DE RECUPERACION ES SUMAMENTE ECONOMICO.



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

1.- Q. INORGANICA

Riessenfeld, Vol. I - 321-330, Ed. 1945, México.

2.- Q. ORGANICA

Fieser-Fieser (220) 413, 598, 603, Ed. 1948, México.

3.- ENCICLOPEDIA QUIMICA

Ullman, 328-339, (590) 956, 1032, Ed. 1925, Barcelona.

4.- Schlenk, Ztschr. Angew Chem. 39, 757. (1926)

5.- Volz. Stschr. F.D. Ges. Textil Industrie, 29, 290 (1926)

6.- Q. ANALITICA

F. Orozco.

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

1.- Q. INORGANICA

Riessenfeld, Vol. I - 321-330, Ed. 1945, México.

2.- Q. ORGANICA

Fieser-Fieser (220) 413, 598, 603, Ed. 1948, México.

3.- ENCICLOPEDIA QUIMICA

Ullman, 328-339, (590) 956, 1032, Ed. 1925, Barcelona.

4.- Schlenk, Ztschr. Angew Chem. 39, 757. (1926)

5.- Volz. Stschr. F.D. Ges. Textil Industrie, 29, 290 (1926)

6.- Q. ANALITICA

F. Orozco.