

fraccionan en seguida de 10 en 10 grados próximamente los productos que pasan más allá de 120 grados, y se entregan al comercio con el nombre de *benzinas*, de las cuales se distinguen varias clases según su grado de volatilidad. Tocante á los hidrocarburos que pasan más bajo de los 120 grados, llevan en general el nombre de *benzoles*. La benzina del comercio (nafta) se usa frecuentemente en la industria en vez de la esencia de trementina para disolver las resinas, las grasas, los aceites, el caucho y la gutapercha, para separar, para carburar el gas de alumbrado. En Inglaterra se distingue la *nafta para carburación*; la *nafta para disolución* y la *nafta de alumbrado*: esta última se quema en las lámparas como el aceite de petróleo.

6. TRATAMIENTO DE LOS ACEITES PESADOS. Los aceites pesados que son ricos en naftalina, se tratan primero como los aceites ligeros con el ácido sulfúrico, luego con la sosa cáustica, y después con el sulfato de protóxido de hierro, á fin de eliminar los compuestos sulfurosos. Las lejías sirven lo mismo que las obtenidas anteriormente para la preparación del ácido fénico. Después de esa depuración se someten á la destilación. Se fraccionan los productos, y se reúne á los similares de las operaciones anteriores todo lo que pasa más abajo de 200 grados. Más arriba de esta temperatura los carburos que pasan son ricos en naftalina, que se destila principalmente entre 215 y 230 grados. Recógense aparte esos productos para emplearlos en la preparación de la naftalina pura. Se cambia de recipiente cuando el aceite que pasa no contiene más naftalina, lo cual se conoce porque no se solidifica ya con el enfriamiento. Entonces se recogen productos líquidos que son principalmente utilizados como aceites de engrasar. Continuando la destilación se obtienen fácilmente aceites que con el enfriamiento se solidifican en una masa butirosa de color amarillo verdoso; esa porción que

pasa entre 270 y 320 grados, se reúne con los aceites de antraceno. Los aceites pesados brutos se emplean principalmente para inyectar maderas (traviesas de ferrocarril); entran también en la composición de las mezclas empleadas para el engrasaje de las máquinas, sirviendo á la par en la preparación de la tinta de imprenta, y en fin, se expenden al comercio después de haberlos rectificado, con el nombre de *aceite sideral*.

7. TRATAMIENTO DE LOS ACEITES DE ANTRACENO. Los aceites que tienen en suspensión naftalina, antraceno y algunos otros carburos sólidos, se liquidifican primero calentándolos con vapor, para que la corta cantidad de agua que encierran, pueda reunirse en la superficie y quitarse; luego se dejan en reposo durante algún tiempo en un paraje fresco donde se coagulan en una masa pastosa que luego se turba, á fin de eliminarle la mayor parte de las materias oleosas. Se espulsa el resto primero en frío con auxilio de un filtro-prensa, y luego en caliente á 40 ó 50 grados, por medio de la prensa hidráulica; se obtienen panes sólidos que constituyen el *antraceno en bruto*, en el que puede haber hasta el 60 por ciento de antraceno cuando los aceites empleados son ricos en ese hidrocarburo. Los aceites pesados que se separan por la presión en caliente, retienen cierta cantidad de antraceno que se puede separar con el filtro-prensa después de haberlos dejado en reposo.

1.000 kilogramos de alquitran de hulla dan en promedio:

| | | |
|------------------------------------|-----------|----------|
| Agua amoniacal. | 14 | kilógrs. |
| Esencia de nafta. | 20 á 40 | — |
| Aceites ligeros de benzol. | 70 » 80 | — |
| Aceites pesados fénicos. | 320 » 350 | — |
| Grasa verde á 10 por ciento de | | |
| antraceno. | 100 » 110 | — |
| Brea seca. | 350 | — |

que representan un valor de 170 á 195 pesetas.

8. BENZINA. La *benzina* (benzol, hidruro

de fenilo, triacetileno) es un carburo de hidrógeno líquido de la fórmula C^6H^6 . Fue descubierto en 1825 por *Faraday*, entre los productos de la destilación seca de los aceites grasos, y *E. Mitscherlich* la encontró en 1833 destilando el ácido benzoico con un exceso de cal. *Leigh*, de Manchester, la descubrió el año 1842 en el alquitran de hulla, pero *Mansfield* fué el primero que hizo notar en 1847 la gran cantidad de benzina encerrada en el alquitran, y el que además indicó la manera de aislar ese producto.

Todas las *benzinas del comercio* ó *benzoles* que se obtienen, como ya hemos dicho anteriormente, son mezclas de benzina pura (punto de ebullición 80.4 grados), tolueno (toluina, toluol, metil benzina) C^7H^8 (punto de ebullición 108 grados), xileno (xilol, dimetilbenzina) C^8H^{10} (punto de ebullición 130 grados), cumeno (cumol, trimetilbenzina) C^9H^{10} (punto de ebullición 151 grados), y de cimeno (cimol, tetrametilbenzina) $C^{10}H^{12}$ (punto de ebullición 175 grados). Los elementos predominantes son el benzol y el tolueno. Los benzoles se entregan á los fabricantes de aceite de anilina y de colores de anilina con una riqueza en benzina exactamente determinada; así un benzol á 30 ó 40 por ciento (es decir, con una riqueza en benzina, C^6H^6 , de 30 ó 40 por ciento, y el restante 60 ó 70 por ciento es tolueno y xileno) conviene para la fabricación del rojo de anilina; un benzol de 90 por ciento es útil para preparar el aceite de anilina del azul ó del negro. El punto de ebullición de las benzinas aptas para la fabricación de los colores, se encuentra entre los 80 y 120 grados; y su peso específico varía entre 0.85 y 0.89 (1)

Para preparar con los benzoles del comercio benzina pura ó tan pura como se pueda, como es menester para la fabricación de ciertos derivados de color, se someten los ben-

zoles á la rectificación. *Mansfield* empleaba al efecto el aparato representado por la figura 2 (TINTE Y ESTAMPADOS). El aceite se introduce en la caldera A colocada en la hornilla R. El vaso C se llena de agua fría. Así que el aceite hierve las primeras porciones de vapores que se desprenden, se condensan en B y vuelven á A. Entre tanto tan pronto como el agua del vaso C se ha calentado hasta cierta temperatura, las partes más volátiles del aceite no se condensan ya en B, sino que llegan al refrigerante D, que contiene agua mantenida fría, y en él se condensan en un líquido que por *n* cae del serpentín al globo S colocado debajo. Con ese aparato se obtiene un benzol muy puro. Por medio de una espita *m* se pueden rectificar, así que la benzina ha pasado á la destilación, los carburos de hidrógeno que entran en ebullición más allá de los 100 grados. La espita *i* sirve para vaciar la caldera.

En 1860 *E. Kopp* dió á conocer las ventajas del empleo para la rectificación de la benzina de un aparato que imita los aparatos destilatorios actualmente en uso para la fabricación del alcohol. Apoyándose en esta idea *Th. Coupier*, construyó en 1863 un aparato destilatorio de que se usa actualmente por todas partes en donde la benzina se rectifica en grande escala. Como lo demuestra la fig. 3, se compone de la caldera A en la que se introducen por la abertura B las benzinas que han de someterse á la destilación fraccionada. Esa caldera se calienta con el vapor que llega por el tubo C. Los vapores que se desprenden del líquido hirviente van á la columna N, que hace las veces de desflemador, y en la cual se produce el primer fraccionamiento. Las porciones más volátiles de los vapores que no se han condensado en N, van al aparato D, lleno con una solución de cloruro de calcio, la cual se calienta por medio del tubo de vapor *m* á cierta temperatura indicada por el termómetro *t*. El vapor llega al tubo *m*

(1) La benzina enteramente pura y preparada con el ácido benzoico tiene, según *A. Adriens* (1873), una densidad de 0.889 á 15 grados y hierve á 80.6-80.7.

por P. Si entonces se quiere preparar benzina pura, se calienta la solución de cloruro de calcio á 80 grados. Los vapores que llegan á G, son una mezcla de benzina, tolueno, etc. Como la temperatura del recipiente G no pasa de 80 grados, en él se condensan los vapores del tolueno y de los otros compuestos homólogos, como el xileno, etc., mientras que los vapores no condensables en G pasan á los recipientes H, I y K, donde pierden los últimos restos de los carburos de hidrógeno menos volátiles, y en fin se condensan en el refrigerante L alimentado con agua fría, después de lo cual se recogen en el globo M. El líquido condensado en G, H, I y K, vuelve á la columna N. Como el recipiente G contiene los productos más pesados, éstos se van á la parte inferior de la columna para sufrir allí la desflemación, en tanto que los productos de la condensación de K se dirige á la parte superior de la columna. Si no se quiere preparar benzina pura, sino tolueno, se eleva la temperatura del aparato del cloruro de calcio hasta 108 ó 109 grados, y así sucesivamente, procurando mantener la temperatura de este último algunos grados más bajos que el punto de ebullición del hidrocarburo que se quiere aislar.

Un procedimiento particular para la preparación de la benzina, no con alquitran, sino con *gas de hulla* propuso H. Caro, A. y K. Clemm y J. Engelhorn (de Mannheim): consiste este procedimiento en poner en contacto tan íntimo como se pueda, el gas de alumbrado con aceites de alquitran, máxime con aquellos que tienen un punto de ebullición más alto que el benzol y el tolueno, con petróleo, aceite de esquisto, aceites grasos ó cuerpos análogos, que pueden enseguida separarse por destilación fraccionada. Después de la eliminación, los aceites pueden emplearse nuevamente para la absorción de la benzina. En vista de la necesidad siempre creciente de la benzina, el nuevo

procedimiento, que permite extraer muy grandes cantidades, parece muy digno de llamar la atención. El gas de alumbrado al cual se han quitado los vapores de benzina, pierde notablemente su poder alumbrante; pero se puede obviar ese inconveniente saturando el gas, una vez separada la benzina, con vapores de éter de petróleo.

9. NITROBENZINA. Por la acción del ácido azoico la benzina se convierte en *nitrobenzina* (que es una mezcla de nitro de benzina $C^6\left\{ \begin{matrix} H^5 \\ AzO^2 \end{matrix} \right.$ de nitrotolueno $C^7\left\{ \begin{matrix} H^7 \\ AzO^2 \end{matrix} \right.$ y de nitroxileno $C^8\left\{ \begin{matrix} H^9 \\ AzO^2 \end{matrix} \right.$). La nitrobenzina fué descubierta en 1835 por E. Mitscherlich, y preparada en grande escala por vez primera por C. Collas, de París, con el nombre fantástico de *esencia de mirbano*. Antiguamente se empleaba para la preparación de la nitrobenzina el aparato de Mansfeld. Ese aparato consiste en un gran tubo de vidrio en forma de serpentín, cuyo extremo superior se divide en dos tubos más pequeños, provistos cada uno de un embudo. En uno de los embudos cae una corriente de ácido azoico concentrado, en tanto que el otro está destinado á recoger la benzina. En el punto de unión de los tubos de embudo, donde se encuentran ambos cuerpos, se efectúa la combinación química, y el nuevo producto, que cae por el tubo de serpentín, se enfria bastante para que se pueda recoger al extremo interior. Sólo necesita lavarse con agua y enseguida con una solución diluida de carbonato de sodio, para poder servir en los usos á que se destina (1). Un procedimiento mucho más conveniente que el anterior, consiste en preparar la nitrobenzina con una mezcla de dos partes de ácido azoico á 40 grados Baumé, y una parte de ácido sulfúrico á 66. Se opera en vasos cerrados que se parecen mucho á los que se emplean para

(1) En los toneles en que se efectúa el lavado, se encuentra con el ácido nitrobenzoico su isómero el ácido *paranitrobenzoico*.

la fabricación de la anilina. La parte superior del vaso está por medio de un tubo en comunicación con una chimenea por la cual van impelidos los vapores nitrosos, ó bien con una columna que contenga cok empapado de ácido sulfúrico, por lo cual son absorbidos esos vapores, y por otra parte comunica en virtud de un tubo en S, con un recipiente, en donde se encuentra la cantidad de ácido necesaria para la operación. La benzina que se ha de nitrar, se introduce de una vez en el aparato, mientras que la mezcla ácida no se vierte sino poco á poco. La reacción se fomenta con auxilio de un agitador. Un refrigerante que comunica con la caldera, condensa la benzina que se volatiliza durante la reacción. Se conoce que la operación ha terminado, en que los líquidos están decolorados y en que se separan en dos capas superpuestas. Después de esto añadiendo agua, el ácido ha quedado diluido hasta 50 grados Baumé, y se separan las dos capas líquidas por decantación. La nitrobenzina se purifica con lavados al agua, etcétera. (1) Entonces se emplea á veces (según la proposición de E. Kopp) para la preparación de la nitrobenzina una mezcla de nitrato de sodio y ácido sulfúrico, 100 kilogramos de benzina dan 135 á 140 de nitrobenzina.

A las diferentes benzinas corresponden nitrobenzinas diferentes, y son: 1.º, la nitrobenzina *ligera*, que hierve entre 205 y 210 grados. Constituye la esencia de almendras amargas artificial ó *esencia de mirbano* ó *mirban* empleada en gran cantidad en la perfumería y la fabricación de jabones; su peso específico=1.20 (=24º Baumé); 2.º, la nitrobenzina *pesada*, que se destila entre 210 y 220 grados, su olor de grasa particular se opone á su empleo en la perfumería; su peso específico=1.19 (=23º Baumé); con

(1) El ácido sulfúrico nítrico que ha servido para la preparación de la nitrobenzina, se emplea en la fabricación del ácido sulfúrico para la desagregación de los fosfatos, en la fabricación de los abonos agrícolas, para la preparación de sulfato de hierro, etc., etc.

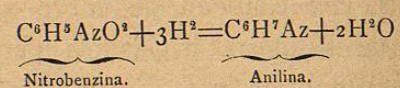
esta nitrobenzina se preparan las anilinas para el color rojo; 3.º, la nitrobenzina *muy pesada* que se destila entre 222 y 235 grados; su peso específico=1.167 (=21º Baumé); su olor es desagradable. Esa nitrobenzina sirve principalmente para la fabricación de la anilina destinada á la preparación de azul de anilina.

10. ANILINA. La *anilina bruta*, que sirve para la preparación de los colores de alquitran ó de los colores de anilina, consiste esencialmente en una mezcla de anilina (amidobenzol) C^6H^7Az ó $C^6H^5.AzH^2$ de toluidina (amidotolueno) C^7H^8Az ó $C^7H^7.AzH^1$ y de seudotoluidina (base descubierta por Rosenshield é isómera con la toluidina). Lleva en la industria el nombre de *aceite de anilina*. La anilina pura así como la toluidina pura empleadas solas, no dan colores sino en ciertas condiciones. La anilina fué observada por vez primera en 1826 por el químico Unverdorben (de Dahme, Sajonia) entre los productos de la destilación del índigo ó añil, y fué descubierta en 1833 por Runge (de Oramienburg) en el alquitran de hulla. Este último descubrió al propio tiempo que el cuerpo nuevo puesto en contacto con una solución de cloruro de cal, toma un color morado magnífico y por esa razón le dió el nombre de *kianol*. El consejero de Estado v. Fritzsche (de San Petersburgo) estudió en 1841 el cuerpo extraído del índigo por Unverdorben, determinó su composición y lo llamó anilina (de *anil*, *añil*, nombres que en Portugal y en España se dan al índigo). Finalmente, Zinin encontró en 1842 que con el tratamiento de la nitrobenzina por el hidrógeno sulfurado, se formaba una base que llamó *benzidamo*. Las investigaciones posteriores de O. L. Erdmann y de Hofmann han demostrado que el cuerpo obtenido por Unverdorben, ó la cristalina, el *kianol*, el *benzidamo* y la anilina son idénticos. El último nombre se ha conservado. Mucho se debe á A. W. Hofmann por sus trabajos sobre la anilina y las

combinaciones de esta base. El alquitran contiene de 0'3 á 0'5 por ciento de anilina; pero la separación de ésta ofrece tan numerosas dificultades, que generalmente se prefiere preparar la anilina de una manera indirecta (según la reacción de *Zinin*) por medio de nitrobenzina, que se pone en contacto con agentes reductores. 1 molécula de nitrobenzina $C^6H^5AzO^2=123$, da 1 molécula de anilina $C^6H^7Az=93$. En la práctica se admite que 100 partes de nitrobenzina dan 100 de anilina.

Por más que el hidrógeno sulfurado produzca la reacción completa de la nitrobenzina en anilina, en la práctica se da la preferencia al procedimiento indicado por *Bechamp*, procedimiento que consiste en tratar la nitrobenzina con las limaduras de hierro y el ácido acético. El aparato empleado al efecto es el que construyó *Nicholson* (fig. 4) (TINTE Y ESTAMPADOS). Se compone esencialmente de un cilindro de hierro colado A de 10 hectólitros de capacidad, en cuyo eje hay un grueso tubo que desciende casi hasta el fondo del vaso. La parte superior de ese tubo está en relación con el aparato motor G, y su superficie está armada de aletas ó paletas de acero. Ese tubo sirve como conducto de vapor y como agitador. Suele emplearse en vez del tubo hueco un árbol macizo en cuyo caso hay un tubo particular D para conducir el vapor. La abertura K sirve para introducir las materias, y por E se exhalan los productos volátiles; H sirve para vaciar y limpiar el aparato. El tubo en S que comunica con el vaso B, sirve de válvula de seguridad. Cuando el aparato debe ponerse en actividad se introducen por K 10 kilogramos de ácido acético á 8 grados y diluido con seis veces su peso de agua, luego 30 kilogramos de fundición pulverizada ó de limalla de hierro, y por último, 125 kilogramos de nitrobenzina, haciendo luego marchar el agitador. La reacción se produce inmediatamente con elevación de temperatura y des-

prendimiento de vapores. Se introduce poco á poco nuevo hierro hasta que la cantidad del metal se eleva á 180 kilogramos. Los vapores que se exhalan durante la reducción de la nitrobenzina en anilina, se condensan en el refrigerante F y se reúnen en el globo R, que se vierten de vez en cuando en el cilindro A. Al cabo de algún tiempo la reacción ha terminado. La masa espesa que ha tomado origen, es de color pardo rojo y consiste esencialmente en hidrato de óxido de hierro, anilina, acetato de anilina, acetato de hierro y hierro no combinado. Si prescindimos del ácido acético y de los cuerpos reductores, la reacción se efectúa según la ecuación siguiente:



Introdúcese la masa sola ó mezclada con cal en cilindros de hierro colado que tengan la forma de retortas de gas, ó se someten á la destilación calentándola al vapor ó al fuego directo (procedimiento francés). Esta destilación puede también efectuarse en el aparato de reducción (procedimiento inglés). Hace algún tiempo que en vez de destilar la masa toda, se separa por decantación la mayor parte de la anilina que se ha producido, á cuyo fin, estando el cilindro A provisto de espigas superpuestas, se satura con la sosa el acetato de anilina formado, se agita, se deja en reposo y se trasiega la anilina puesta en libertad; así se realiza una grande economía de combustible y se obtiene mayor beneficio. El resto se somete enseguida á la destilación. El producto de esa operación que se compone de acetono, de acetato de anilina, anilina, nitrobenzina, etc., se destila de nuevo (ó rectifica), y la parte que pasa entre 115 y 190 grados se recoge por separado. La porción que destila entre 210 y 220 grados conviene especialmente para la preparación del azul de anilina. El aceite de anilina así obtenido se presenta en forma de un li-

quido pardusco un poco más pesado que el agua y bastante puro para la preparación de los colores.

Conforme *Brimmeyr*, se puede prescindir completamente del ácido acético, y se consigue un precioso resultado procediendo de la siguiente manera: En una retorta se introduce nitrobenzina, 60 kilogramos de hierro en polvo y agua acidulada (que contenga 22'5 de ácido clorhídrico por 100 de nitrobenzina), se deja el todo en contacto durante tres días y luego se extrae por destilación el aceite de anilina que se ha producido. En la fábrica de anilina de los hermanos *Coblentz*, de París, se reduce la nitrobenzina con limaduras de hierro sobre las cuales se deposita una cantidad de cobre igual á la mitad de su peso, haciéndola permanecer algún tiempo en una solución de vitriolo azul. El peróxido de hierro, ó más exactamente la mezcla de peróxido y protóxido de hierro, que se forma en la preparación de la anilina, se emplea en las fábricas de gas para la composición de la mezcla de *Laming*, destinada á la depuración del gas.

La composición del *aceite de anilina*, que consiste esencialmente en una mezcla de anilina, de toluidina y de pseudotoluidina, depende de la naturaleza de la benzina y de la nitrobenzina empleadas en su preparación. El aceite de anilina ligera que hierve entre 180 y 195 grados (peso específico 1'014—1'021=2—3 grados Baumé), se prepara con las nitrobenzinas que entran en ebullición á 210—220 grados: el aceite pesado de anilina para azul se prepara, como hemos dicho, con nitrobenzina muy pesada. La anilina para rojo se obtiene con nitrobenzina hirviendo á 210—220 grados; el aceite de anilina para morado con nitrobenzina que hierve á 210—225 grados. A fin de que podamos darnos cuenta de las relaciones que ofrecen esos diferentes puntos de la ebullición, recordaremos los grados á que entran en ebullición los cuerpos siguientes:

| | |
|-----------------------|------------|
| Benzina. | 80 grados. |
| Tolueno. | 108 — |
| Nitrobenzina. | 213 — |
| Nitrotolueno. | 225 — |
| Anilina. | 182 — |
| Toluidina. | 198 — |

De lo que antecede, resulta que gran número de benzinas, nitrobenzinas y anilinas del comercio podrían con razón llamarse toluenos, nitrotoluenos y toluidinas. Así pues, cuando se trata de preparar anilina (ó toluidina) pura ó casi pura, es necesario ante todo obtener benzina (ó tolueno) pura, procediendo, como se ha dicho en la pág. 358, con auxilio del aparato de *Coupiér*.

La *producción de la anilina* ha adquirido proporciones extraordinarias. Según las indicaciones de *J. Gessert*, de Elberfeld, se consumían hace algunos años 1,750.000 kilogramos de aceite de anilina, de cuya cantidad un millon en Alemania, y el resto en Suiza, Inglaterra y Francia. En 1873 Alemania sola empleó 1,250.000 kilogramos de anilina, de los cuales se importaron al extranjero 500 mil.

11. **TOLUENO.** El *tolueno* (metilbenzina, hidruro de benzilo, toluol, dracilo, retinafta) C^6H^8 fué descubierto en 1838 por *Pelletier* y *Waller* en los productos de la resina de pino; más tarde se le encontró en los productos de la destilación seca del bálsamo de *tolú* (*Deville*) y de la sangre de drago (*Glenard* y *Boudault*), y en 1847 *Mansfield* lo sacó del alquitran de hulla.

El tolueno separado de los benzoles del comercio por medio del aparato de *Coupiér* (véase pág. 358), es un líquido oleoso incoloro, que refracta vivamente la luz, de olor análogo al de la benzina y de un peso específico de 0'872 á 15 grados; hierve á 110 ó 111 y no se solidifica ni aun á—20 grados. Es insoluble en el agua, soluble en el alcohol, pero menos que la benzina, y fácilmente soluble en el éter. Disuelve los aceites grasos y volátiles, y como disolvente se porta casi de la misma manera que la benzina.