

Tesis de Posgrado

La hexanitrodifenilamina : su preparación y purificación. El uso de sus sales de magnesio y sodio en la investigación analítica del potasio

Paul, Juan

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Paul, Juan. (1946). La hexanitrodifenilamina : su preparación y purificación. El uso de sus sales de magnesio y sodio en la investigación analítica del potasio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0448_Paul.pdf

Cita tipo Chicago:

Paul, Juan. "La hexanitrodifenilamina : su preparación y purificación. El uso de sus sales de magnesio y sodio en la investigación analítica del potasio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0448_Paul.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA EN LA FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES EN EL AÑO 1948.



Tesis 448

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a mi padrino de tesis,
Dr.^a Vanossi por la importante ayuda que me brindó en todo momento.

Agradezco además a los Dres. C. Durrujy y R. Bianchi y a la firma
Bunge y Born S.A. por haberme permitido efectuar el presente trabajo
en sus laboratorios.

Juan Paul.

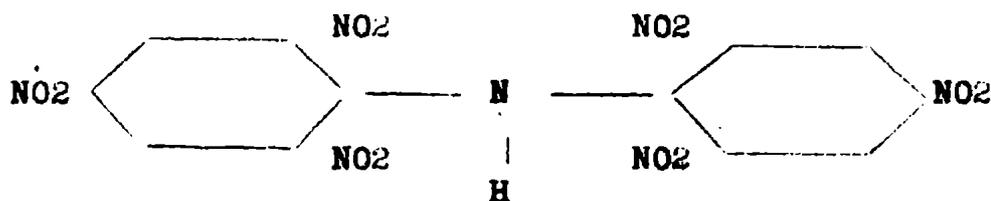
LA HEXANITRODIFENILAMINA

Su preparación y purificación.

El uso de sus sales de magnesio y sodio
en la investigación analítica del potasio.

2,4,6-NDFA

La 2, 2', 4, 4', 6, 6', hexanitrodifenilamina,



se presenta bajo la forma de pequeños cristales amarillos insolubles en agua, solubles en ácido acético y acetona, y solubles con formación de sales en soluciones alcalinas. En la literatura se la encuentra bajo diversos nombres : difenilamina, hexite, hexil, hexamine, éstas últimas denominaciones usadas en la industria de los explosivos.

La sal de amonio es denominada Aurantia, y con ese nombre Gruebler vende un reactivo para coloraciones microscópicas. Se presenta bajo la forma de unos cristales grandes, de color rojo intenso. Tiene empleo en la tintorería del cuero.

La sal de magnesio recibe el nombre de Mexan. Es en su aspecto muy parecido a la sal de amonio, pero su solubilidad en el agua es mucho mayor. (1)

2 D.F.N.A.

La hexanitrodifenilamina fué preparada por primera vez en 1874 por R. Gnehm (2) quien la obtuvo por nitración de la metildifenilamina, con un punto de fusión de 233^o-234^oC.

Posteriormente Austen (3) la obtuvo nitrando la picrilparanitroanilina y Mertens (4) tratando la difenilamina con nítrico fumante y óleum.

En 1891 Hausermann (5) estudió la utilización del compuesto en los explosivos de guerra, y desde entonces la literatura registra patentes, como la de Otto Freiherr von Schroetter (6), en las cuales se describen fórmulas de explosivos.

Durante la primera guerra mundial se realizaron estudios importantes en la preparación industrial de explosivos y es así como Hoffmann y Dame (7) por una parte, y Marshall (8) por otra, vuelven a estudiar la preparación de éste compuesto nitrando la dinitrodifenilamina obtenida a partir del cloronitrobenceno y la anilina, con ácido sulfúrico y nítrico concentrado.

Tenney L. Davis en su libro "The Chemistry of Powder and Explosives" tiene un buen resumen de las aplicaciones de la dipicrilamina en los explosivos de guerra, así como también de sus propiedades como tal.

Parte experimental.

Preparación de la hexanitrodifenilamina. -

Para la preparación del compuesto, se siguieron las indicaciones de Marshall.

Por nitración del clorobenceno y copulación con anilina se obtiene la dinitrodifenilamina que se vuelve a nitrar en dos etapas.

1. Clorodinitrobenceno (9)

20 gr de clorobenceno se vierten por pequeñas porciones en 50 cc de ácido nítrico 85%, se agita y se enfría de tiempo en tiempo introduciendo el balón en agua fría. Cuando se vertió todo se agrega 50 cc de ác. sulfúrico concentrado, agitando. Se calienta de 1 a 1½ hora en baño maría agitando enérgicamente; terminado ésto se vierte la mezcla sobre hielo. Cuando ha cristalizado y el líquido está claro, se filtra y se lava con agua, hasta reacción neutra. Se hace hervir el producto con una cantidad de alcohol insuficiente para disolverlo todo (30-40 cc) se deja enfriar agitando, se filtra y se funde en una cápsula a baño maría.
(P.F. 51^o)

2. Dinitrodifenilamina. (3)

Dos moléculas de anilina y una de clorodinitrobenceno

se agregan a tres veces su peso combinado de agua caliente a 60°C y se agita enérgicamente para emulsionar.

Se eleva la temperatura a 80°C comenzando entonces la reacción que se completa en 1 hora. Precipita la dinitrodifenilamina en agujas o maclas rojas. Se continúa la agitación a 80°C, durante media hora más, para asegurar la solución completa del clorhidrato de anilina.. Se vuelca sobre un filtro, se lava con ac. clorhídrico diluido y agua, y luego se seca.

(P.F. 148^o-152^oC)

Nota : Conviene desmenuzar las maclas lo más posible, y al iniciar la reacción para obtener la tetranitrodifenilamina, es necesario agitar muy enérgicamente, para evitar que algunos cristales de dinitrodifenilamina se nitren solamente en forma superficial, disminuyendo así el rendimiento.

3. Tetranitrodifenilamina. (8)

Se agrega dinitrodifenilamina seca a 3,5-4 partes de una mezcla de 45 gr de SO₄H₂ 98% y 35 gr NO₃H 75% manteniendo la temperatura a 70°C y agitando. Luego se eleva el calor a 80^o-90^oC hasta que se desprenda muy poco NO₂. Se enfría colocando sobre hielo, se filtra, se lava con agua y luego se seca. Se obtiene un producto amarillo, amorfo que contiene un pequeño porcentaje de productos de alta nitración.

4. Hexanitrodifenilamina. (8)

Se añade tetranitrodifenilamina sólida a 5.75 partes de una mezcla de 70 gr de NO_3H 85% y 30 gr de óleum al 20%, a 70°C y agitando se calienta durante 1 hora a 90°C . Se enfría y se vuelca sobre hielo; se filtra, se lava con agua y se seca (P.F. 234°C - 238°C)

Nota : Para obtener buen rendimiento es necesario observar estrictamente las temperaturas de reacción.

Técnica de purificación.

La dipicrilamina obtenida por el método de Marshall no es apta para ser usada como reactivo de precipitación del potasio. Contiene diversas impurezas insolubles en carbonato de sodio e hidróxido de magnesio, pero solubles con descomposición de hidróxido de sodio. Las soluciones del producto preparadas con exceso de hidróxido de sodio (3 equivalentes) tampoco sirven para precipitar cuantitativamente el potasio.

Tomando éstos hechos como base, se elaboró una técnica de purificación, semejante a la empleada por Winkel y Maas (10) para purificar la Aurantia comercial.

Técnica empleada.-

10 gr de dipicrilamina sólida o seca (P.F. 134^o-138^oC) se deslien en 250 cc de agua caliente (no es conveniente calentar la dipicrilamina en solución) A esta suspensión se le agrega agitando 2 equivalentes de hidróxido de amonio (4cc densidad 0,925) y se filtra.

El filtrado es enfriado y se observa un precipitación cristalina abundante de DANH₄. Se lavan los cristales con pequeñas porciones de agua. Se calientan 500 cc de agua y en ellos se disuelve la sal. Se filtra nuevamente y el filtrado se deja enfriar. De la solución se precipita entonces la dipicrilamina. Para evitar la oclusión de DANH₄ en los cristales, (se puede observar fácilmente por el color del precipitado, amarillo claro cuando es puro y amarillo rojizo cuando contiene impurezas) es conveniente verter la solución sobre el ácido y no al revés. Con 60cc de SO₄H₂ 1,5 N se obtiene un precipitación completa.

Se filtra y el precipitado se redisuelve en 800 cc de agua caliente y 3 gr de (OH)₂ Mg. Se vuelve a filtrar y el filtrado es reprecipitado mediante 300 cc de solución concentrada de cloruro de sodio. El DANA obtenido es redisuelto y precipitado en las mismas condiciones con SO₄H₂ 1,5 N

El producto obtenido tiene un P.F. de 242^o-246^oC.

Los reactivos orgánicos en la determinación del potasio.

En los últimos años han aparecido algunos trabajos sobre el tema, y un estudio muy general e interesante ha sido publicado por C. Dermer y V.H. Dermer (11) "Solubilities Of Sodium and Potassium Salts of Nitrophenols and related Acids". Estos autores estudian la relación de solubilidad entre la sal de sodio y la sal de potasio y llegan a la conclusión de que la dipicrilamina es el mejor precipitante, por ser la relación : $\frac{\text{sol. sal sodio}}{\text{sol. sal Potasio}}$, un número bastante elevado y el mayor en una serie de compuestos estudiados.

En efecto:

Solubilidad DANA a 30°C en gr/100gr H₂O : 11,6
Solubilidad DAK a 30°C en gr/100gr H₂O : 0,146

$$\frac{\text{Solubilidad DANA}}{\text{Solubilidad DAK}} = 83$$

(Kielland da 0,12 y Kolthoff 0,088)

En la literatura se encuentran datos sobre otros precipitantes orgánicos estudiados, 4-6 dinitrobenzofuroexane por Bathsburg (12) y Scheurer (13) y el ácido 2-4 dinitro 1 naftol 7 sulfónico por Clark y Willits (14)

La dipicrilamina como reactivo de precipitación del potasio.

La dipicrilamina es un ácido débil y prácticamente insoluble en agua. Funde con descomposición a los 242-246°C. Sus sales de potasio, amonio, cesio y rubidio, son muy poco solubles en agua. Estos compuestos cristalizan, formando grandes cristales rojo-intensos.

Poluektoff (15) fué el primero en indicar que una solución de la sal sódica de la DA podía ser utilizada en la determinación cualitativa del potasio. Prepara el reactivo mediante la dipicrilamina y carbonato de sodio : 0.2 gr DA más 2 cc de solución de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \text{ N}$, se filtra y el reactivo lo utiliza para ensayos a la gota (Spot Test)

Feigl (16) en su "Qualitative Analysis by Spot Test", aconseja el mismo método.

Van Nievenburg y van Der Hoeck (17) describen un método para la determinación microquímica del potasio.

Dos trabajos más modernos e importantes, referentes a la determinación gravimétrica pertenecen, el primero a Winkel y Maas (18) y el segundo a Kolthoff y Bendix (19)

Winkel y Maas estudian además interferencias con sales de magnesio y sodio, y demuestran que se puede trabajar también con iones sulfato, los cuales no molestan en la determinación.

Usando la sal sódica tampoco interfieren fosfatos alcalinos.

Kolthoff y Bendix describen una técnica similar. La precipitación la realizan a 0°C y el lavado del precipitado lo efectúan con una solución saturada de dipicrilamato de potasio. Reducen el error obteniendo datos con una aproximación de 0.1 a 0.5 %. Estudian además las interferencias que producen algunos metales alcalino-térreos y grandes cantidades de sodio.

También se desarrollaron métodos colorimétricos, acidimétricos y fotográficos.

Kielland (20) usa un método fotométrico para determinar potasio en fertilizantes. En éste trabajo se dan además datos termodinámicos sobre el compuesto y se estudian las solubilidades de la sal. Según éste autor, las solubilidades son:

<u>Temperatura</u>	<u>Solubilidad DAK mol/lit</u>
15°C	$0,8 \cdot 10^{-5}$
25°C	$1,2 \cdot 10^{-5}$
35°C	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Winkel y Maas (18) estudian la titulación conductométrica disolviendo el precipitado con acetona y luego titulando con ac. clorhídrico o el ac. naftalensulfónico.

Kolthoff y Bendix (19) ensayaron también un método fotométrico y otro acidimétrico.

dur (21) revisa el método fotométrico de Kelthoff y Bendix y obtiene datos reproducibles sin enfriar a 0°C.

Parte experimental

En la determinación gravimétrica se siguieron indicaciones de Winkel y Maas y de Kolthoff y Bendix.

El dipicrilamato de potasio precipita en soluciones alcalinas o neutras. El color del precipitado varía de acuerdo con la velocidad de precipitación. Si se agrega el DANA muy rápidamente se obtienen cristales anaranjados, y agregando el reactivo gota a gota, los cristales son rojos. Una vez agregado el reactivo a la solución de potasio, se enfría la mezcla y se filtra. El precipitado se puede secar a una temperatura de 110°C sin que se observe ninguna descomposición.

Preparación del reactivo : (3%)

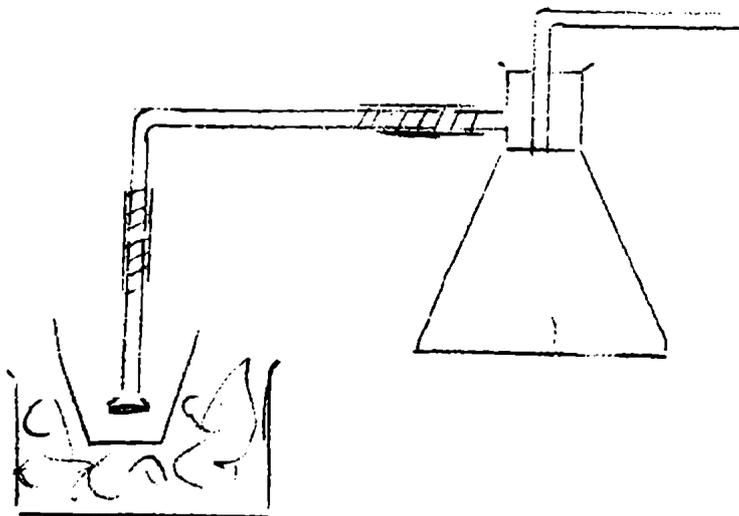
La cantidad de hexanitrodifenilamina purificada necesaria para hacer una solución al 3% , se mezcla con un exceso de $(\text{OH})_2 \text{Mg}$. Se agrega agua destilada y se agita enérgicamente. Una vez que la DA se ha disuelto, se filtra, se determina el título llevando a sequedad una porción. El reactivo de sodio se prepara de la misma manera, con un ligero exceso de la cantidad estequiométricamente necesaria de carbonato de sodio.

La solución se guarda en frascos de vidrio obscuro. El reactivo obtenido de éste modo, es muy estable, habiendo
s id

sido utilizado después de 8 meses de preparado.

Como soluciones de lavado se emplearon el agua destilada a 0°C y una solución concentrada de dipicrilamínato de potasio a 0°C.

Para filtrar el precipitado se emplearon varillas filtrantes hechas con vidrio Pyrex, de una dureza equivalente al N° 3 aproximadamente



Esquema del aparato.

Solución standam de cloruro de potasio.

Se pesan 3.828 gr de ClK secado en estufa a 100°C hasta constancia de peso y se disuelven en 1 lt de agua destilada, lo que corresponde a 2 mg/cc de K . Se prepararon en las mismas condiciones el SO4K2.

Técnica seguida.

Se pesa el crisol de porcelana conjuntamente con una varilla de agitación y la varilla filtrante. Se coloca en él una cierta cantidad conocida de potasio. Se sumerge el crisol en un baño que contiene hielo, y luego se agrega gota a gota el reactivo en un exceso de un 100/100^{*}, agitando de vez en cuando. Una vez que la mezcla se enfrió, se filtra lentamente , hasta tener el precipitado lo más seco posible. Luego se lava con una porción de agua destilada y seguidamente con 3 porciones (para determinaciones con 10 mg de K aproximadamente lcc/c/u) de solución saturada de DAK.

Ambas soluciones de lavado deben ser enfriadas a 0°C ; al final se lava una vez más con agua destilada.

El crisol con la varilla de vidrio y la varilla filtrante, se colocan en una estufa durante 1 hora a 110°C y luego se pesan. El peso del precipitado multiplicado por 0.8194 expresa el resultado en gramos de potasio.

* ver pag. 17. Solubilidad del precipitado en exceso de reactivo.

.Durante la operación hay que tener en cuenta :

- 1º Que la solución a investigar sea neutra o alcalina. La DA precipita en soluciones ácidas.**
- 2º Una vez agregado el reactivo, enfriar la mezcla durante 15 minutos, agitando de vez en cuando.**
- 3º Temperaturas muy altas descomponen el dipicrilamato de potasio. La temperatura de la estufa no debe sobrepasar los 110°C. Calentando el precipitado por encima de 115°C a 120°C se observan pérdidas, debidas probablemente a la descomposición del dipicrilamato.**

Los datos obtenidos figuran en la tabla I.

Tabla I.-

Cantidad de K tomada	Peso del precipitado	Potasio encontrado	Error
5.005 mg	0.0615 g	5.03 mg	0.5%
5.005 mg	0.0613 g	5.02 mg	0.3%
5.005 mg	0.0610 g	4.89 mg	-0.2%
5.005 mg	0.0611 g	4.99 mg	-0.2%
10.010 mg	0.1217 g	9.97 mg	-0.4%
10.010 mg	0.1220 g	9.99 mg	-0.2%
10.010 mg	0.1218 g	9.98 mg	-0.3%
10.010 mg	0.1219 g	9.99 mg	-0.2%
20.020 mg	0.2441 g	19.99 mg	-0.2%
20.020 mg	0.2439 g	19.98 mg	-0.3%
20.020 mg	0.3667 g	29.99 mg	-0.2%

Esta serie de ensayos fueron efectuados con sales de potasio puras (ClK) y como reactivo, la dipicrilamina purificada según el método que ya reseñamos.

En la tabla II se pueden ver datos de ensayos realizados con dipicrilaminato de magnesio al 3%, preparado con Aurantia Gruebler. El reactivo fué preparado disolviendo la Aurantia en agua caliente y precipitando con SO_4H_2 diluido. La DA obtenida fué redisuelta en la cantidad necesaria de hidróxido de magnesio.

Tabla II.

Cantidad de K tomada	Peso del precipitado	Potasio encontrado	Error
5.005 mg	0.0638 g	5.22 mg	4%
10.010 mg	0.1296 g	10.61 mg	6%
10.010 mg	0.1262 g	10.22 mg	2.1%
10.010 mg	0.1306 g	10.71 mg	7%
15.015 mg	0.1995 g	16.388mg	11%

Los datos anormales obtenidos se atribuyen a las impurezas de la Aurantia.

La solubilidad del precipitado en exceso de reactivo.

La solubilidad del precipitado fué estudiada haciendo una serie de determinaciones y trabajando con cantidades constantes y conocidas de potasio.

La técnica empleada fué en todas sus partes análoga a la técnica común para la determinación del potasio. Los ensayos fueron realizados tomando 10 mg de potasio como base.

Equivalentes - CC de reactivo 3% - Peso pptado - Error			
1	3.9	0.087 g	-30%
1	3.9	0.091 g	-26%
1.5	5.8	0.1220 g	- 0.2%
1.5	5.8	0.1228 g	0.4%
2	7.8	0.1221 g	-
2	7.8	0.1219 g	-0.2%
2.5	9.7	0.1230 g	0.5%
2.5	9.7	0.1235 g	1%
3	11.7	0.0973 g	-20%
3	11.7	0.1032 g	-15%

Se efectuó otra serie de ensayos con 1 mg/cc, en la cual se observó una pequeña diferencia en la solubilidad del precipitado en exceso de reactivo.

Equivalentes	CC reactivo	Peso pptado	Error
2	7.8 cc	0.1230 g	0.5%
2	7.8 cc	0.1232 g	0.6%
2½	9.7 cc	0.1226 g	0.4%
2½	9.7 cc	0.1230 g	0.5%
3	11.7 cc	0.1235 g	1 %
3	11.7 cc	0.1233 g	0.7%
3½	15.6 cc	0.067 g	-50%
3½	15.6 cc	0.073 g	-45%

Comparando éstos resultados con los de la tabla anterior (en la cual se consignan datos con 2mg/cc) se demuestra que la concentración más apropiada es la de 1 mg/cc.

Interferencias.-

Se estudiaron la interferencia de los siguientes cationes : Mg, Ca, Ba, Na, utilizándose los cloruros de éstos elementos.

Tambien se determinó la influencia del anión SO_4^{2-} . En todos los casos se trabajó con 10 mg de potasio y se precipitó con dos equivalentes de reactivo.

<u>mgs de Mg</u>	<u>Peso pptado.</u>	<u>Error</u>
50	0.1219	-0.3%
100	0.1330	0.5%
150	0.1223	0.3%
200	0.1323	7.2%

<u>mgs de Ca</u>		
50	0.1217	0.5%
100	0.1421	25.0%

Bario también coprecipita en cantidades muy pequeñas.

<u>mgs de Ba</u>	<u>Peso pptado</u>	<u>Error</u>
50	0.1221	-
100	0.1225	0.4%
200	0.1223	0.3%
250	0.1627	30.0%

Anión SO_4^{2-} no molesta en las determinaciones y se obtienen datos tan reproducibles como trabajando con Cl^-

<u>mgs de K</u>	<u>Peso pptado.</u>	<u>Error</u>
10	0.1223	0.3%
10	0.1219	-0.3%
20	0.2439	-0.3%
20	0.2437	-0.5%

Conclusiones.

- 1º.- Se obtuvo hexanitrodifenilamina con rendimiento y características análogas a la obtenida por Marshall.
- 2º.- El producto obtenido en estas condiciones no es apto ser usado en el trabajo analítico. Es necesario purificarlo. Se describe un método y se indica el P.F. de la D.A pura.
- 3º.- Se confirman (a menos de pequeñas diferencias en la interferencia del CA) las interferencias de los metales alcalino-térreos y del sodio.
- 4º.- Se confirman los datos obtenidos por Kolthoff y Bendix en la determinación gravimétrica.
- 5º.- Se determina la solubilidad del precipitado en exceso de reactivo a dos diferentes concentraciones.
El método es sumamente sencillo y rápido y se puede trabajar en cualquier laboratorio medianamente equipado, pues no se necesitan aparatos especiales. La relación peso pptado./K es muy grande lo cual favorece la exactitud de las operaciones.

Juan José

Bibliografía.

- (1) Langhans, Nitrocell 10,104 (1939)
- (2) R.Gnehm, Ber. 7,1229 (1874)
- (3) Austen Ber.7,1249 (1874)
- (4) Mertens, Ber. 11,834 (1874)
- (5) Hausermann, Z.Angew.Chem. 17,310 (1891)
- (6) O.F.von Schroetter, U.S.P. 924020 (1909)
- (7) Hoffmann and Dame, I.Am.Chem.Sol. 41,1013 (1919)
- (8) Marshall, Ind.Eng.Chem 12,336 (1920)
- (9) Hullmann, Trav.Pract.de Chim.Org. Ed 1933,pag 168
- (10) Winkel y Maas, Angew.Chem 12,336
- (11) Dermer y V.H. Dermer, I.Am.Chem.Soc. 61,3302 (1939)
I.Am.Chem Soc. 60,1 (1939)
- (12) Eaths burg, Chem.Zentr.II 151 (1943) (CA.385468²)
- (13) Scheurer, Die Chemie, 56,123 (1943)
- (14) Clark and Willits, Ind.Eng.Chem An. Ed 8,209 (1939)
- (15) Poluektoff, Microchem, 14,265 (1933-34)
- (16) Feigl, Cualitative Analysis by Spot Test.
- (17) Van Nievenbur y Van der Hoeck, Microchem. 18,175 (1935)
- (18) Winkel y Maas (ver 10)
- (19) Kolthoff y Benuix, Ind. Eng. Chem 11,94 (1939)
- (20) Kielland J. Ber.71B 20 (1938)
- (21) Amdur Ind.Eng.Chem.An Ed 12,751 (1940)