

## Tesis de Posgrado

# Estudio sobre la electrólisis del ácido exahidromellítico

Falcón, Carlos

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Falcón, Carlos. (1946). Estudio sobre la electrólisis del ácido exahidromellítico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0440\\_Falcon.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0440_Falcon.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Falcón, Carlos. "Estudio sobre la electrólisis del ácido exahidromellítico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0440\\_Falcon.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0440_Falcon.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Basis: 4.

REUNION SOBRE LA ELECTROLISIS  
DEL ACIDO SULFURICO.

.....

SEÑORES PROFESORES:

Elevo a vuestra consideración la presente Tesis. Cumpló así el requisito final para optar al título de Doctor en Química.

Iniciamos este trabajo guiados por una idea que solo se comprobó parcialmente en los hechos, pero de cualquier modo, el camino recorrido ha sido fructífero y lleno de enseñanzas, al ponernos en contacto con técnicas muy diversas, y fuentes bibliográficas a través de las cuales nos hemos acercado a investigadores formados, lo que creemos ha redundado en beneficio de nuestra propia formación.

Sabemos que el tema de este trabajo no está agotado. Esta Tesis no debe considerarse sino como un planteo y exploración del problema. Queda entonces abierto el campo a futuras investigaciones.

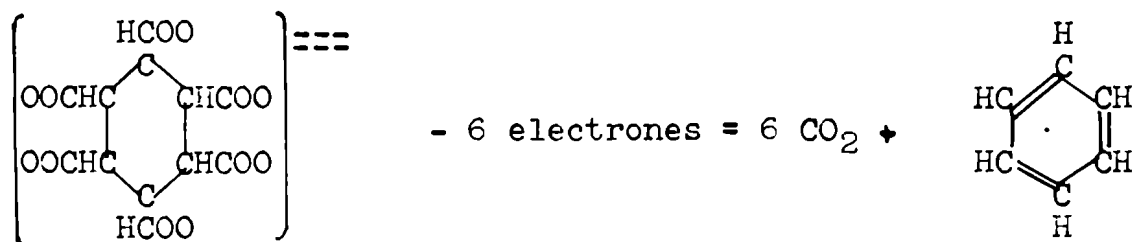
Quiero dejar constancia de mi reconocimiento al Profesor Doctor Enrique V. Zappi, quien facilitó el laboratorio de Química Orgánica segundo curso, de esta Facultad, donde realicé el trabajo experimental.

También hago llegar al Doctor Eduardo Pasquini mi agradecimiento por haber sugerido el tema y colaborado en su desarrollo.

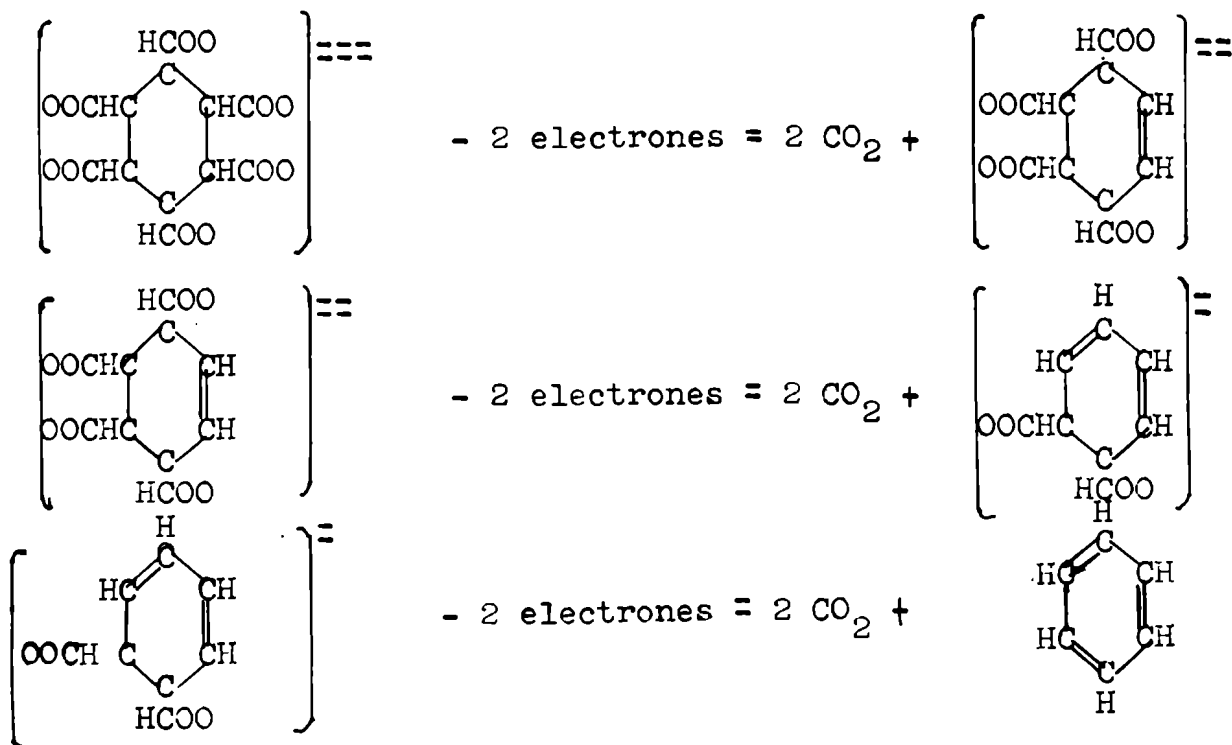
PROPÓSITOS Y ANTECEDENTES

---

Sobre la electrólisis del ácido exahidromellítico no existen referencias en la bibliografía. Nos interesó su estudio, por que entre las variadas reacciones que podrían originarse durante su curso, ya sea en el cátodo o en el ánodo, una de ellas, la descarboxilación anódica de Kolbe ofrece en este caso un interés especial, puesto que si la descarboxilación fuera total, se originaría benceno según el siguiente esquema:



Puede considerarse que este proceso global se desarrolla a través de las tres etapas siguientes:



Justamente, la etapa III de esta reacción no es sino una descarboxilación de Kolbe en el ácido dihidro (o) ftálico  $\triangle^{3-5}$ , en cuya electrólisis realizada recientemente (1) se comprobó la formación de benceno y de anhídrido carbónico.

Es precisamente, esta simple vinculación formal la que nos llevó a estudiar la electrólisis del ácido exahidromellítico con la idea de orientarla hacia la producción de benceno. Es este proceso razonable dado que implica una etapa III ya realizada experimentalmente, y otras dos (I y II) completamente análogas que no ofrecen a priori ninguna argumentación en contra.

Existen también consideraciones de índole termodinámica que nos llevan a aceptar como termodinámicamente posible la reacción que hemos planteado, y que dentro del ámbito de errores introducidos y suposiciones aceptadas, nos darán más asidero para comenzar el trabajo experimental.

CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

---



Recordemos que es posible conocer el equilibrio alcanzable en una reacción cualquiera, o lo que es lo mismo, la posibilidad termodinámica de su realización, mediante la relación:

$$\Delta F^{\circ} = - RT \ln K \quad \text{a T constante} \quad (a)$$

Donde:  $\Delta F$  = Variación de la Energía Libre Standard de la reacción en calorías.

R = Constante de los gases = 1,987 calorías.

T = Temperatura absoluta en grados Kelvin.

K = Constante de equilibrio de la reacción a temperatura constante.

Si en forma general, la reacción es:  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ , el valor de K será:

$$K = \frac{[C]^{\gamma} [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}} \quad \text{Ley de masas.}$$

La ley de masas es aplicable solamente a "sistemas diluidos", en particular a gases ideales, y a soluciones diluidas. Tratándose de gases, su límite de validez está en los alrededores de una atmosfera de presión, pues para presiones mas elevadas se obtienen discrepancias. Cuando se trata de soluciones, para concentraciones 0,1 M puede haber ya discrepancias, sobre todo si se trata de electrolitos. Es sabido que esta dificultad es obviada reemplazando en la expresión de la ley de masas las concentraciones ( o las presiones parciales en el caso de los gases) por términos que la hagan valer en cualquier condición: "Las fugacidades" en el caso de los gases, o "actividades en el caso de las soluciones.

Queda entonces:

$$K = \frac{[a]_e^{\delta} [a]_p^{\delta}}{[a]_A^{\alpha} [a]_B^{\beta}}$$

Naturalmente, para pasar de una expresión a la otra, se hace necesario conocer la relación entre actividades y concentraciones para cada sustancia, es decir, su "coeficiente de actividad"

Volvamos ahora a la expresión (a) y analicémosla:

$$\text{Cuando } \Delta F^{\circ} = 0 \quad K = 1$$

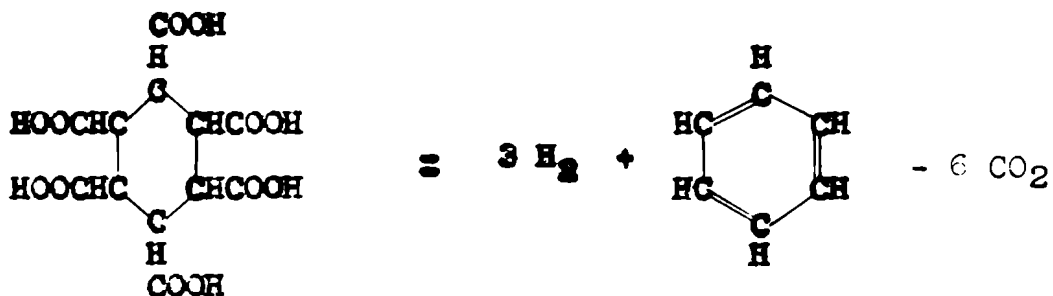
$$\text{" } \Delta F^{\circ} = \text{negativo} \quad K > 1$$

$$\text{" } \Delta F^{\circ} = \text{positivo} \quad K < 1$$

En la práctica, interesa un equilibrio desplazado hacia el segundo miembro, es decir,  $K > 1$ , y mejor todavía,  $K \gg 1$ , que se cumple con  $\Delta F^{\circ}$  fuertemente negativo. No obstante,  $K = 1$  puede significar una reacción aprovechable, y aun resultando  $\Delta F^{\circ}$  positivo, la reacción podría "rendir" en el caso de que el equilibrio estuviera constantemente desplazado por la formación de sustancias volátiles o insolubles que escapen del sistema. Según W. L. Nelson (2), valores positivos de  $\Delta F^{\circ}$  hasta de 10.000 calorías justifican un estudio experimental de la reacción; valores mas elevados implican que la reacción es de todos modos imposible a la temperatura dada. Hay que hacer notar que, una reacción "termodinámicamente posible" puede no ser realizable en la práctica, pues las leyes hasta aquí aplicadas son completamente independientes de toda consideración del factor tiempo. Una reacción podrá ser termodi-

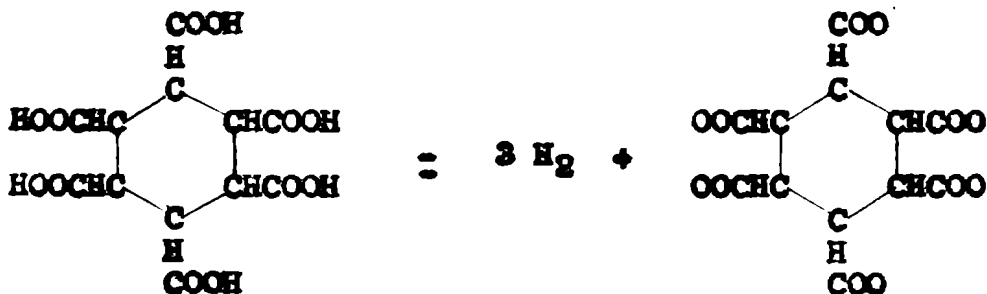
dinamicamente posible pero de velocidad tan pequeña que resulte impracticable en los hechos. De modo que la posibilidad efectiva de una reacción tendrá que ser encarada finalmente en forma experimental.

La reacción planteada por nosotros es:

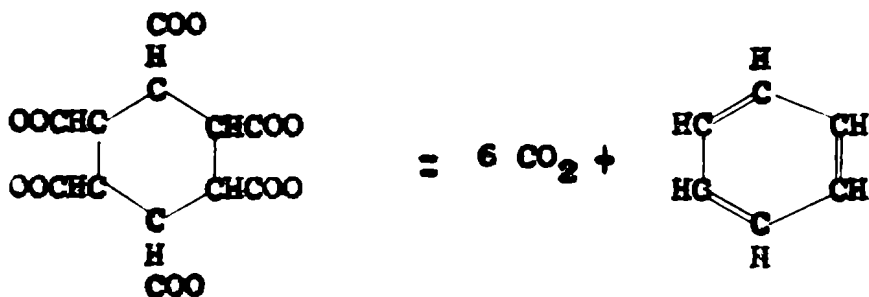


comprende en realidad dos procesos de naturaleza distinta:

1° Electrolisis con descarga de iones hidrogeno en el cátodo y de iones acido en el ánodo:

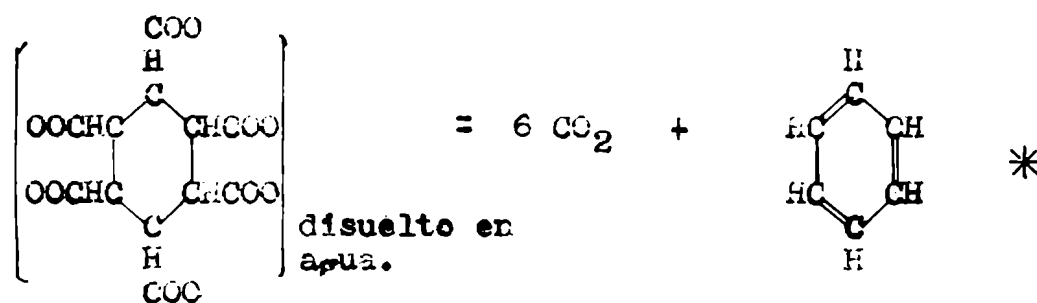


2° Descomposición en el ánodo del radical acido descargado con producción de anhídrido carbonico y benceno:



El proceso 1°, se realiza obligadamente por la simple razón del pasaje de la corriente, que aparece como un trabajo ex-

terior aportado al sistema, que este utiliza en la migración y descarga de los iones. En cuanto al 2º proceso, es de realización dudosa, pues el ión descargado en el anodo, podrá o no descomponerse en la forma prevista según sea el valor que tome la suma algebraica de las Energías Libres de cada una de las sustancias reaccionantes. Concretamente entonces, la reacción que debemos plantear y analizar termodinámicamente es esa descomposición anódica del radical ácido descargado en el estado físico que cada una de las sustancias tenga en la práctica:

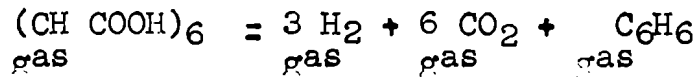


Hay dificultades para encarar de entrada esta reacción, por falta de suficientes datos experimentales del radical descargado del ácido exahidromellítico. Por eso, plantcaremos y analizaremos una reacción ideal, para la cual se cumplan bien las leyes aplicadas, y de la que encontremos suficientes datos en las tablas. Una vez averiguado para esa reacción ideal el valor de  $\Delta F$ , veremos que correcciones habrá que hacer para entenderlo a nuestro caso real, y con que limitaciones se cumplen las leyes aplicadas.

---

\* El benceno es algo soluble en agua: 0,070 grs, por 100 cc.

Estudiaremos entonces la siguiente reacción ideal (que de ahora en adelante llamaremos reacción "i") al estado gaseoso, a 25°C. de temperatura y a la presión constante de una atmósfera:



Un cálculo directo de la Energía Libre de la reacción "i" podría hacerse por suma algebraica de las Energías Libres  $\Delta F^\circ$  de cada una de las sustancias que intervienen. Hay datos para el benceno, el anhídrido carbónico y el hidrógeno, y no así para el ácido exahidromellítico. Puede pensarse entonces en la determinación experimental de ese valor, que no resulta fácil, pues implica determinar el calor específico de la sustancia desde muy bajas temperaturas (aire líquido), lo que es una técnica larga y delicada, para después obtener, por integración la entropía absoluta de esa sustancia (3)

Estamos obligados entonces a averiguar  $\Delta F^\circ$  de la reacción "i" en forma indirecta, mediante la relación básica:

$$\Delta F^\circ = \Delta H - T \Delta S \quad \text{a T constante}$$

Donde:  $\Delta H$ =Variación del contenido calórico de la reacción, también llamado calor total.

$T$ =temperatura absoluta

$S$ =Variación de entropía de la reacción.

El producto  $T \Delta S$ , da la Energía Liberada a temperatura constante. Cuando se trabaja además a presión constante, interviene el trabajo mecánico exterior ( $P \Delta V$ ) que, sumado a la variación de Energía Interna o Calor de Reacción ( $\Delta E$ ), da  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

Reemplazando queda:

$$\Delta F^{\circ} = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S$$

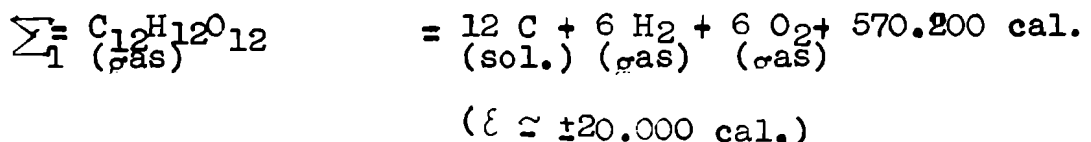
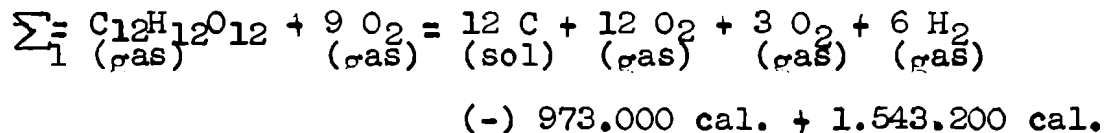
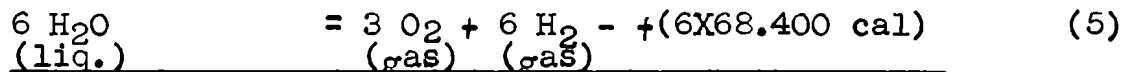
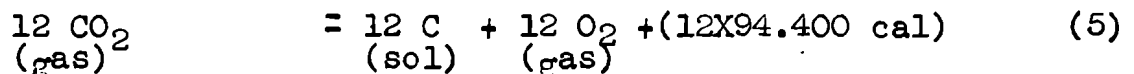
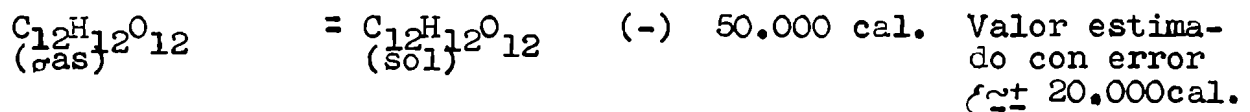
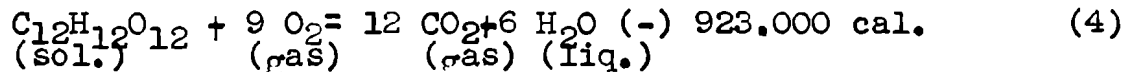
El simbolismo usado en todas estas expresiones es siempre el de Lewis.

CALCULO DE LA VARIACION DEL CALOR TOTAL ( \Delta H ) DE LA REACCION "i".

Lo calcularemos como suma algebraica de los \Delta H de formación de cada una de las sustancias reaccionantes. Para los signos, adoptamos la convencion "termodinamica", es decir, que es negativa la energia que el sistema pierda, y, por supuesto, positiva la que el sistema gana.

Calor de formación del ácido exahidromellítico gaseoso, a 25°C. y una atmosfera .

Necesitamos plantear y sumar miembro a miembro las siguientes ecuaciones:

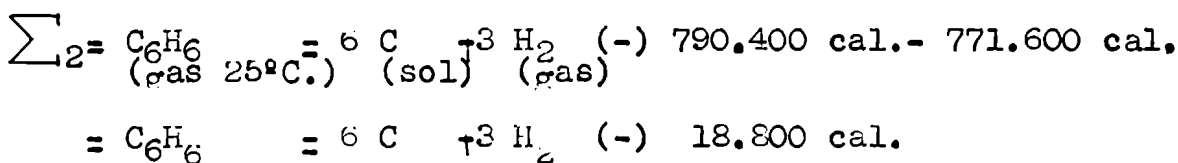
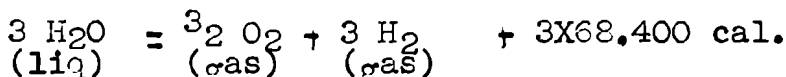
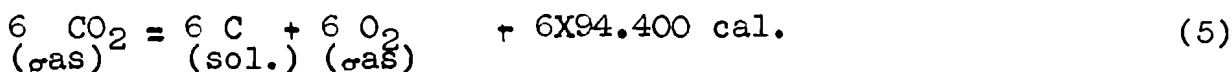
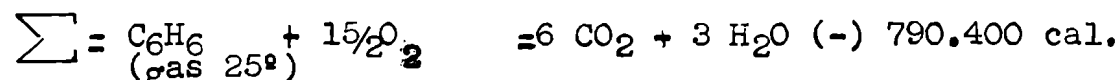
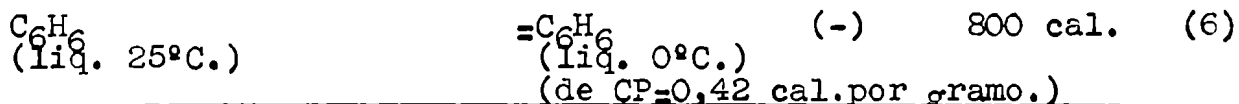
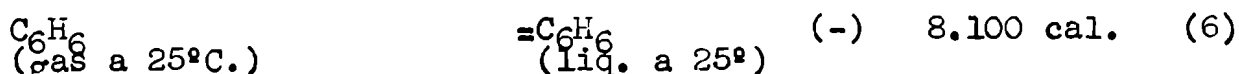
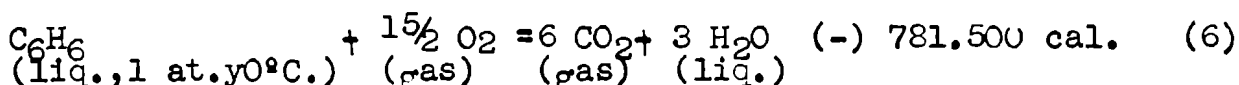


Por consiguiente, el Calor de Formación del ácido exahidromellítico gaseoso, a 25 ° C. y una atmosfera, cuando se forma a partir de carbono sólido, hidrogeno y oxigeno gaseosos y moleculares, es -570.200 ± 20.000 calorías.

Hacemos notar que cuando nos referimos a la forma sólida del carbon, consideramos la forma grafito del mismo.

Calor de formación del benceno gaseoso, a 25 ° C. y una atmosfera.

Análogamente, necesitamos plantear y resolver las siguientes ecuaciones:



Por consiguiente, el Calor de formación del benceno gaseoso, a 25°C. y una atmosfera, es (-)18.800 cal. cuando se forma a partir de carbono sólido e hidrogeno gaseoso molecular.

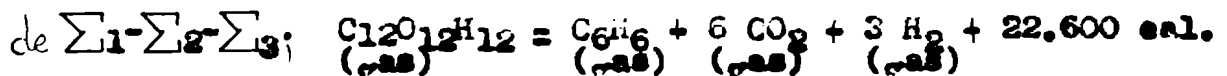
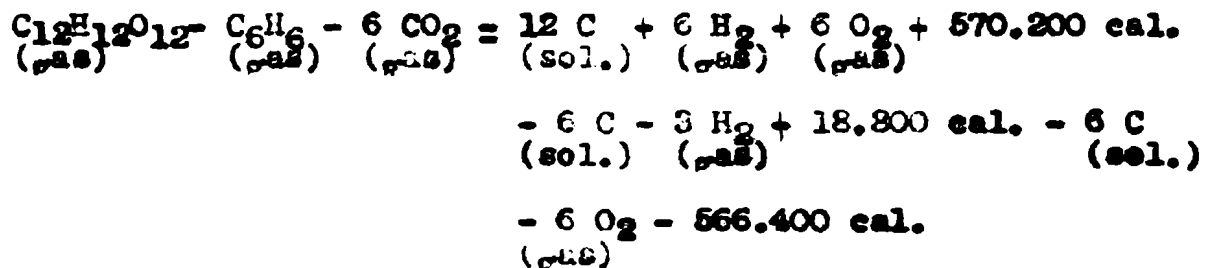
Calor de formación del CO<sub>2</sub> gas.  
a 25 grados C. y una atmósfera.

La ecuación que ya hemos utilizado es:



Variación del Calor Total de la  
reacción "i" H<sub>2</sub> a 25°C. y 1 at.

Restando  $\sum_2$  y  $\sum_3$  de  $\sum_1$  se obtiene:



Por consiguiente, la variación del Calor Total de la reacción "i" es  $\approx 22.600$  cal. a 25°C. y una atmósfera. se trata entonces de una reacción endotérmica. Es claro que  $\Delta H$  es la variación de la Energía Total, pero hay también un trabajo exterior dado por la variación de volumen, a la presión de una atmósfera, expresado por la fórmula:

$$\Delta A = \Delta n R T$$

En donde  $\Delta n$  es la variación del número de moles.

Por consiguiente:

$$P\Delta V = \Delta n R T = 9 \times 2 \text{ cal.} \times 300^\circ \text{ K} = -5.400 \text{ cal.}$$

Que es negativo, pues el sistema ejecuta trabajo en la expansión de nueve volúmenes.

Por lo tanto, la variación de la Energía Interna  $\Delta E$  es:

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = 22.600 - (-5.400) = 28.000 \text{ cal.}$$



## ESTIMACION DE LA VARIACION DE ENTROPIA DE LA REACCION "i".

En un trabajo reciente (7) se da como variación promedio de Entropía para reacciones tipo Kolbe, el valor  $\overline{\Delta S} = 120$  cal. por grado Kelvin, que fué obtenido como promedio de solo cinco valores: 117, 110, 129, 102 y 141. Como se ve, bastante dispersos. De modo que para ponernos en el peor de los casos, vamos a tomar, en lugar del valor promedio, el mas pequeño de todos ellos: 102 cal. por grado Kelvin. Redondeando, digamos 100 cal. por grado Kelvin, valor con el cual, el producto  $T \Delta S$  resulta:

$$T \Delta S = 300 \times 100 = 30.000 \text{ cal.}$$

Ademas, en aquellas cinco reacciones de Kolbe, la variación molar era 2, 2, 3, 2 y 3 respectivamente. Con un promedio de  $\overline{\Delta N} = 2,4$  moles.

Nos interesa conocer las variaciones de Entropía cuando la variación molar sea 1, es decir:

$$\frac{\Delta S}{\Delta N}$$

En igual forma que para las Entropías, en lugar de tomar el promedio de las variaciones molares, vamos a ponernos en el peor de los casos tomando el mayor valor  $\Delta N = 3$ . De modo que, para reacciones tipo Kolbe obtendremos por lo menos, eligiendo siempre las circunstancias mas pesimistas, una variación de Entropía por mol.

$\frac{\Delta S}{\Delta N} = \frac{100}{3} = 33,3$  cal. por grado Kelvin. Este valor esta de acuerdo con el aceptado para reacciones gaseosas en general a 25°C. cuando la variación molar es un mol: 30 cal por gra-

do Kelvin (8)

Como la reacción de Kolbe por nosotros planteada implica una variación molar de nueve moles, irá acompañada de una variación de Entropía:

$$\Delta S = 33,3 \times 9 \approx 300 \text{ calorías por grado Kelvin.}$$

Evidentemente, el signo es positivo, puesto que la Entropía del sistema aumenta. Entonces, la Energía Liberada a 300° Kelvin será:

$$T \Delta S = 300 \times 300 = 90.000 \text{ cal.}$$

#### OBTENCION DE $\Delta F^\circ$ Y K DE LA REACCION "1"

Reemplazando en  $\Delta F^\circ = \Delta H - T \Delta S$ , obtenemos:

$$\Delta F^\circ = 22.600 \text{ cal.} - 90.000 \text{ cal.} = (-) 68.000 \text{ cal.}$$

Valor que conserva todo el error de  $\Delta H$  derivado de haber estimado el Calor de Sublimación del ácido oxalhidromelítico, y cuyo signo desconocemos, pero que como ya dijimos, debe ser aproximadamente  $\pm 20.000$  cal. De modo que poniéndonos otra vez en el caso mas desfavorable, vamos a restarle de  $-68.000$ , y resultará aún un  $\Delta F^\circ$  aproximado de:

$$\Delta F^\circ \approx (-) 50.000 \text{ cal.}$$

Que reemplazado en la fórmula:

$$\Delta F^\circ = (-) R T \ln K,$$

da:  $\ln K \approx \frac{50.000}{2 \times 300} \approx 83$

Por lo tanto:  $K \approx e^{83} \approx 10^{35}$

Es decir, que:  $K \gg 1$

Entonces, el equilibrio está fuertemente desplazado hacia la producción de benceno, anhídrido carbónico e hidrógeno en la reacción "1" a 25° C., una atmósfera de presión constante, y cuando todas las sustancias reaccionantes están al estado gaseoso.

Dicho en otra forma: la reacción "1" es termodinámicamente posible en las condiciones estudiadas.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO

Recordando que una expresión del teorema de Gibbs-Helmholtz es:

$$\left( \frac{d \Delta F^\circ}{dt} \right)_P = - \Delta S$$

que permite averiguar la pendiente de  $\Delta F^\circ = f(t)$  a presión constante a una temperatura dada cuando se conoce el valor de la Entropía a esta temperatura. En nuestro caso  $\Delta S = 300$ , de modo que:

$$\left( \frac{d \Delta F^\circ}{dt} \right)_P = -300 \text{ indica } \Delta F^\circ = f(t) \text{ decreciente a } 300^\circ \text{ K.}$$

La pendiente es justamente -300 cal. por grado Kelvin.

Si  $\Delta F^\circ = f(t)$  fuera una recta, por cada grado de aumento de temperatura,  $\Delta F^\circ$  disminuiría 300 cal. por lo que convendría calentar para mejorar el rendimiento en benceno, si la temperatura no influyera además en la velocidad de reacción, de modo que el problema es más complejo, pero de cualquier modo el resultado es interesante, y puede ayudar a orientar en la experimentación.

En resumen, para la reacción:



conocemos:  $\Delta H \approx 28.600 \text{ cal. } \pm 20.000$

$\Delta N = 9 \text{ moles}$

$\pm \Delta V = -5.400 \text{ cal.}$

$\Delta E \approx 28.000 \text{ cal. } \pm 20.000 \text{ cal.}$

$\Delta S > 300 \text{ cal.}$

$T\Delta S > 90.000 \text{ cal.}$

$\Delta F \approx (-) 68.000 \text{ cal. } \pm 20.000 \text{ cal.}$

$K \gg 1$

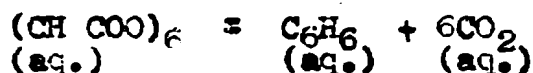
Por consiguiente, la reacción es termodinámicamente posible.

$$\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_p = -300 \text{ cal. por grado Kelvin a } 300^\circ \text{ K}$$

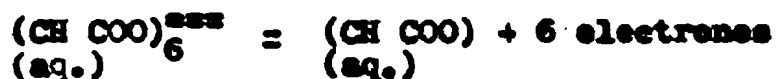
$\Delta F^\circ = f(T)$  es decreciente a  $300^\circ \text{ K}$

Extensión de las consideraciones hechas a las condiciones reales de trabajo.-

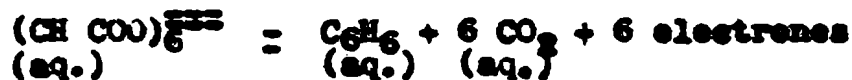
Tenemos presente, sin embargo, que todos estos resultados valen solo para una reacción ideal, al estado gaseoso, y alejada de nuestro caso práctico. En efecto, por razones de realización, estamos obligados a trabajar en solución acuosa y la transformación efectiva cuya posibilidad termodinámica debemos prever es, como ya dijimos, la descomposición del anión descarboxado



Que por supuesto implica previamente la descarboxa del propio anión:



La suma de ambas ecuaciones, es:



Si comparamos esta ecuación con la reacción "1", podremos analizar las diferencias entre ambas y en qué manera se modifiquen las conclusiones obtenidas para la reacción ideal al estado gaseoso, al pasar a las condiciones efectivas de trabajo.

Per de pronto, el término  $3 \text{ H}_2$ , que no figura en la ecuación real, pues ya aclaramos que su desprendimiento es obligado por el solo pasaje de la corriente, por supuesto, una vez logrado el potencial mínimo de descarga no introduce ninguna corrección dado que para el hidrógeno molecular es justamente nula la Energía Libre Standard, y también el Calor de formación:



En cuanto al benceno y al anhídrido carbónico, de la observación de los datos que se consiguen en el cuadro siguiente, se desprende que corresponden valores más altos de  $\Delta H$  y  $\Delta F^\circ$  al estado gaseoso que al estado líquido o al disuelto, y que las diferencias entre ambos estados son mayores para los  $\Delta H$  que para los  $\Delta F$ . Estas dos circunstancias, significarán, al rehacer los cálculos necesarios para obtener  $\Delta F^\circ$  de la reacción en las condiciones efectivas de trabajo, un valor aún más negativo que el antes hallado de  $-68.000 \text{ cal.}$ , por lo que, nuestras conclusiones sobre el estado de equilibrio alcanzado, siguen en pie.

	$\Delta H$	$\Delta F^\circ$
Benzene (gas)	18.800	30.600
Benzene (liq.)	10,700	29.400
CO <sub>2</sub> (gas)	-94.450	-94.400
CO <sub>2</sub> (liq.)	-99.200	

Por otra parte, al considerar el ión acido disuelto en lugar de el acido gaseoso, resulta, de la comparación con otros ácidos orgánicos, (pues para el acido exahidromellítico no hay datos tabulados) que la relación de potenciales energéticos es para el ión disuelto mayor que para el acido disuelto, pero menor que para el acido gaseoso:

$$\Delta H_{RH}^{(gas)} > \Delta H_{R^-}^{(aq.)} > \Delta H_{RH}^{(aq.)} > \Delta H_{RH}^{(sol.)}$$

$$\Delta F_{RH}^\circ > \Delta F_{R^-}^\circ > \Delta F_{RH}^\circ > \Delta F_{RH}^\circ$$

Esta circunstancia, nos hará perder, para el cálculo de  $\Delta F^\circ$  de la reacción real algunos miles de calorías, cuyo valor estará seguramente, por debajo del Calor de sublimación del ácido, dada la planteada relación de dependencia, y que de cualquier forma, van a ser compensadas en exceso cuando se descargue el ión, ya que en general, la descarga de iones y la liberación del radical correspondiente en un proceso que exige la energía aportada por la corriente, implica la

obtención de un estado final (el ion descargado) con un nivel energético superior. Como puede verse de la observación de algunos casos, esa diferencia es elevada:

BICHOWSKY-ROSSINI

$\text{Cl O}^-$ (aq.)	=	$\text{Cl O}$ (gas)	- 1	electron	- 56.900 cal.
$\text{S}^{\equiv}$ (aq.)	=	$\text{S}$ (gas)	- 2	"	- 56.600 "
$\text{N O}_2^-$ (aq.)	=	$\text{N O}_2$ (gas)	- 1	"	- 33.300 "
$\text{S O}_3^{\equiv}$ (aq.)	=	$\text{S O}_2$ (gas)	- 2	"	- 49.600 "
$\text{Cl}^-$ (aq.)	=	$\text{Cl}$ (gas)	- 1	"	- 68.600 "
$\text{Pt Br}_4^{\equiv}$ (aq.)	=	$\text{Pt Br}_4$ (sol.)	- 2	"	- 49.600 "

De modo pues, que, todas las correcciones por cambio estado e descarga de iones, al pasar del caso ideal hipotético a la reacción real, no alteran la conclusión obtenida antes, y podemos afirmar ahora que es termodinámicamente posible obtener benceno y anhídrido carbónico por electrólisis de ácido exahidromellítico en solución acuosa.

En cuanto a las leyes aplicadas, tampoco sufren limitaciones serias al pasar a las condiciones reales de trabajo, pues la única condición de validez de  $\Delta F^\circ = \Delta H - T\Delta S$  y de  $\Delta F^\circ = -RT \ln K$  es la temperatura constante, que se mantiene siempre; aparte de que las Energías Libres Standard se refieren a una atmosfera de presión, condición que también se cumple. La que sufre limitaciones, es la Ley de Masas,

que sólo vale estrictamente a sistemas diluidos. Para sistemas concentrados, en el caso de las soluciones, las de mayor concentración que 0,1 N, hay que hacer intervenir las actividades, o " concentraciones efectivas" de las sustancias reaccionantes.

Es razonable suponer que los coeficientes de actividad que son menores que uno (por ejemplo 0,6 - 0,7), aunque en nuestro caso descendían a 0,5 o aun menos, no alterarían fundamentalmente nuestras conclusiones, dado el valor sumamente elevado de K

---



**PREPARACION DE LAS SUSTANCIAS NECESARIAS**

---

La preparación de la materia prima necesaria para realizar el presente trabajo, se concreta en realidad a la obtención del ácido mellítico, en un estado de pureza conveniente, ya que su ulterior reducción hasta ácido exahidromellítico es fácil y cómoda.

Los métodos conocidos, en términos muy generales, se basan:

- 1º: En su obtención del mineral "melita", que es un melato de aluminio hidratado.
- 2º: Por oxidación de determinadas sustancias, y
- 3º: Por síntesis.

Hemos intentado en un principio conseguir el mineral citado en primer término, y ante la imposibilidad de procurarnoslo, desechamos ese recurso para dedicarnos a considerar los otros dos métodos. Las técnicas ensayadas, que luego pasaremos a detallar, han sido, por consiguiente, oxidación de determinadas sustancias y síntesis.

## OBTENCION DEL ACIDO MELLITICO POR OXIDACION

Al recurrir a la literatura en busca de detalles de preparación, hemos encontrado abundante material de lectura, proporcionado unas veces por autores encaminados a la obtención misma del ácido mellítico, y otras veces por autores cuyo objetivo era la investigación de las estructuras cristalinas de distintos carbones. Justamente, esa degradación del carbón evidenció la disposición de los átomos en forma de anillos hexagonales antes que la Rentgenspectroscopia.

Según de dicha literatura la conveniencia de considerar:

- a) La sustancia a oxidar
- b) El agente oxidante
- c) detalles de técnica.

### a) SUSTANCIAS OXIDABLES

Parece ser que no hay variedad de carbón, natural o artificial, que no haya sido ensayado en la obtención del ácido mellítico: carbon fósil, coque, negro de humo, carbon de leña, de celulosa, de azúcar, de petróleo, y otras sustancias como ser las sustancias húmicas obtenidas por descomposición del ácido oleico con permanganato de potasio (9), de la celulosa y de la lignina con aire en autoclave en presencia de alcalis con formación de ácido oxálico, mellítico y otros ácidos policarboxílicos (10), o bien con nitrato, con rendimientos malos. También ha sido oxidada la aspergillina (pigmento negro marronacea contenido en las esporas del *aspergillus niger*)

con oxidantes diversos, También fué sometido al ataque nítrico un carbón obtenido del azúcar, para lo cual los autores sometieron al calentamiento en autoclave los jarabes azucarados. (11) Parece ser que el uso de este carbón no significa ninguna mejora en el rendimiento.

Creemos oportuno mencionar el interesante trabajo de Barteli y Papase, (12) según el cual se puede obtener mellítico por oxidación anódica del carbón. Dicha oxidación proporcionaría mellítico en medio ácido, mientras que en medio alcalino daría preferentemente una sustancia negra, llamada "melopene" por los autores. Esta sustancia es soluble en los álcalis, y daría mellítico por ulterior oxidación con hipoclorito de sodio.

Por último, Friedel y Crafts, obtienen mellítico por oxidación del exametilbenceno con permanganato de potasio. (13)

De la comparación del conjunto de métodos para obtener el ácido benceno exacarboxílico, surge como más conveniente el carbón de leña. Por otra parte, el rendimiento en mellítico está desde luego condicionado por la técnica seguida, agentes catalizadores utilizados, agente oxidante empleado, etc., pero en lo que respecta a las características y variables dependientes exclusivamente del carbón empleado, son dignos de mención los trabajos realizados con miras a establecer estructuras cristalinas de diferentes carbones por Justnar (14). Este autor destaca la influencia del tratamiento térmico del material de partida. Según dichas investigaciones, el rendi-

miento en melítico sería proporcional a la temperatura de formación del coque, estando el óptimo del rendimiento próximo a los 700°. Meyer y otros investigadores (15) aconsejan utilizar un carbón activo obtenido por calcinación de maderas livianas en presencia de sustancias deshidratantes, como ser el cloruro de zinc.

#### AGENTES OXIDANTES

También en lo concerniente a la elección del agente oxidante existe literatura que es suficientemente demostrativa de los trabajos realizados al respecto. Así Schulze ataca el carbón con permanganato en frío. Otros autores oxidan con hipoclorito de sodio el carbón de leña, mientras Dickson y Easterfield lo hacen con nítrico fumante(16) prolongando el ataque nítrico por veinticuatro horas. Se obtiene así una sustancia de color pardo, soluble en los álcalis, que es susceptible de dar ácido melítico por ulterior oxidación en medio alcalino.

Según Valessi(17) la naturaleza del medio oxidante tiene una notable influencia en el rendimiento en melítico, ya que en ciertos casos se obtiene, además del mismo, otros ácidos como ser acético, oxalico, y toda la gama de ácidos policarboxílicos. El autor compara los distintos agentes oxidantes como ser ácido nítrico, permanganato alcalino, permanganato ácido, ácido nítrico seguido de permanganato alcalino. Parece ser que con ácido nítrico solo, no se obtendría ácido oxalico, pero el rendimiento en melítico sería muy escaso. En cambio

con permananato alcalino da acido oxalico y una pequeña cantidad de mellítico, pero si se ataca con permananato alcalino el residuo del ataque nítrico, no se obtiene acido oxalico y mejora el rendimiento en mellítico. Por otra parte, el producto así obtenido es de mas fácil purificación, por que tiene menos sustancias húmicas.

En lo que respecta al empleo del permananato acido, no es aconsejado por ningún autor. Cita tambien la literatura una oxidación del carbón con acido sulfúrico, pero parece ser que de este modo se obtiene mucho piromellítico.(18).

Nos parece lógico el criterio aplicado por Valèssi en lo que respecta a la duración de la oxidación y suministración del acido. En efecto, algunas publicaciones (19) describen el ataque del carbón con acido nítrico concentrado por refluje del mismo durante veinticuatro horas, cosa que no nos parece logica por cuanto el acido nítrico se descompone por calentamiento, diluyendose, mientras aumenta la temperatura de ebullición hasta 120°, correspondiente a una densidad 1,41 (68%). Habria que admitir entonces que la velocidad de reacción debe disminuir con la disminución de la concentración del acido, a pesar de la influencia del aumento de temperatura. En consecuencia, dada la larga duración de la preparación, esta seria producida prácticamente por un acido mas diluido que el de partida. La técnica de Valèssi, teniendo en cuenta esas consideraciones, refluja durante quince días y efectua el agregado del acido nítrico poco a poco durante toda la operación.

## DETALLES DE TÉCNICA

Al analizar los detalles de técnica de interés en la obtención del ácido melítico por oxidación (en nuestro caso por ácido nítrico concentrado y permanganato de potasio alcalino a continuación), destacamos como fundamental dificultad los inconvenientes de purificación. Antes de considerar las ventajas de precipitar la sal de distintos cationes, diremos que todas esas precipitaciones tienen una acción defecante notable de las abundantes sustancias húmicas que impurifican el producto. Esta acción defecante aumenta considerablemente con el PH,<sup>(20)</sup> por lo tanto dicha acción es precisamente máxima en las condiciones de precipitación. Podría pensarse en la absorción de esas impurezas con tierras absorbentes, carbón activado, etc. pero podemos asegurar que las mismas no son absolutamente retenidas por haberle ensayado en distintas condiciones de acidez y temperatura. Las dificultades de purificación aumentan todavía si durante la operación se ha agregado ácido sulfúrico (21) o si el ataque se ha conducido con sales alcalinas como ser permanganato de potasio o hipoclorito de sodio. Una extracción del residuo seco con disolventes orgánicos no es aconsejable según Justiner (22). Un método de purificación dado por este último autor consiste en una electrodialisis del líquido alcalino en un aparato de tres compartimentos. En el compartimento del centro se coloca el producto, a purificar, y en el han

de permanecer las moléculas más grandes. Pero esta purificación también deja mucho que desear, puesto que las sustancias húmicas en gran parte pasan a través del dializador.

En definitiva, las condiciones más aconsejables para poder realizar una purificación eficiente del producto son las siguientes:

- a) Separación del ácido melítico de los alcalis, para llevar a un mínimo la capacidad defecante de la sal precipitada, lo que se logra mediante la electro-ósmosis con diafragma de tierra porosa según técnica de Valessi.
- b) Máxima oxidación con permanganato para asegurar la destrucción de las sustancias húmicas posibles.

Es de notar que cuando la oxidación se produce en medio ácido, la oxidación de las sustancias húmicas se detiene después de un tiempo subsistiendo una gran cantidad de ellas. De aquí la conveniencia de continuar la oxidación en medio alcalino, en cuyo caso, más allá de las sustancias húmicas, se obtiene ácido oxálico y acético.

El autor que hemos seguido, aconseja como primer paso en la purificación del ácido bruto, una primera cristalización en amoníaco concentrado. Se obtienen así pequeños cristales coloreados de amarillo a los cuales disuelve para precipitar luego la sal de cobre como veremos en los detalles descritos en la parte experimental.

En lo concerniente a la elección del catión precipitante



del ácido malítico, vemos ventajas en el empleo del ión cuprico, el que se emplea como acetato ligeramente acidificado con acético. La precipitación del melato de cobre es característica, cuajándose aparentemente la masa líquida con un aspecto amorfo muy voluminoso, que se mantiene en suspensión. Dejando la sustancia así precipitada un rato, y agítandola, los pequeños cristales se definen por su aspecto y por su precipitación. Esta sal presenta, como habíamos dicho, varias ventajas entre las que podemos citar:

- a) Son pequeños cristales fáciles de filtrar y aun de decantar.
- b) Para liberar el ácido malítico mediante la precipitación del cobre con ácido sulfhídrico se solubiliza fácilmente la sal por acidificación con clorhídrico, permaneciendo el cobre no precipitado en solución, lo que siempre constituye una ventaja sobre la precipitación del mismo en suspensión que exigen otros cationes.
- c) El melato de cobre precipita en un medio ligeramente ácido, permitiéndonos colocar en condiciones de acción defecante menor que otros cationes.

La solubilización del melato de cobre, para precipitar el cobre como sulfuro se hace mediante la acidificación con clorhídrico, el cual debe ser puro, puesto que de tener hierro este no sería precipitado en las condiciones que hemos de pasar sulfhídrico, por lo menos en gran parte.

## OBTENCION DEL ACIDO MELITICO POR OXIDACION

### PARTE EXPERIMENTAL

Cien gramos de carbón activado de elevada pureza, proporcionado, por una casa comercial, fueron atacados por ácido nítrico concentrado de densidad 1,52. La reacción es al principio algo tumultuosa, por cuya razón se vertieron los 100 grs. de carbon sobre 600 cc. de ácido nítrico, enfriando con hielo para disminuir la violencia de la reacción. Calmada esta, se calentó a baño maría, y al cabo de un cuarto de hora, se llevó la masa a 100°. Veinticuatro horas después, se agregó 0,25 grs. de ácido vanádico y 200 cc. mas de ácido nítrico. Abandonamos así el balen por cinco días a una temperatura moderada después de haber adaptado a la boca del mismo un refrigerante a reflujo muido de junta esmerilada. Durante ese lapso de tiempo, agregamos porciones de 50 cc. de ácido nítrico a medida que el volumen del líquido disminuye en el balón manteniendo siempre una cantidad de ácido, proxima a la inicial.

Se obtiene así una disolución completa del carbón, con formación de un líquido rojo oscuro casi límpido, que se llevó a sequedad en el vacío. Se tomó el residuo con agua y se filtró para separar el residuo mineral constituido en gran parte por sílice, y se llevó nuevamente a sequedad, abandonando el residuo seis o siete días en el secador con soda caustica sólida para eliminar los restos de nítrico que pudiesen subsistir. El residuo obtenido eran aproximadamente 100 grs.

## TRATAMIENTO CON PERMANGANATO ALCALINO

El residuo se neutraliza con un fuerte exceso de hidróxido de sodio, después de haber diluido hasta dos litros. Se agrega ahora permanganato de potasio frío en pequeñas porciones con agitación. Se continúa agregando nuevas porciones a medida que el color violeta desaparece. Se gastan aproximadamente 110 grs. de permanganato, y el fin de la oxidación se reconoce filtrando un poco del líquido y observando la coloración después de haber destruido el exceso de permanganato con formiato de sodio. Cuando el color no disminuye más, se trata el todo con formiato, se calienta ligeramente, y se filtra lavando por decantación. Finalmente filtramos a la bomba y evaporamos el líquido hasta 500 cc.

## PURIFICACION DEL ACIDO BRUTO

El filtrado fué concentrado hasta precipitación incipiente y se vertió en un gran exceso (1 litro) de amoníaco concentrado. La sal amónica precipitada en pequeños cristales estaba fuertemente coloreada. Una vez filtrada la sal a la trompa y secada, se retomó con una cantidad mínima de agua y se vertió en un gran exceso de solución saturada de acetato cúprico frío. Se obtuvo aproximadamente 30 grs. de sal.

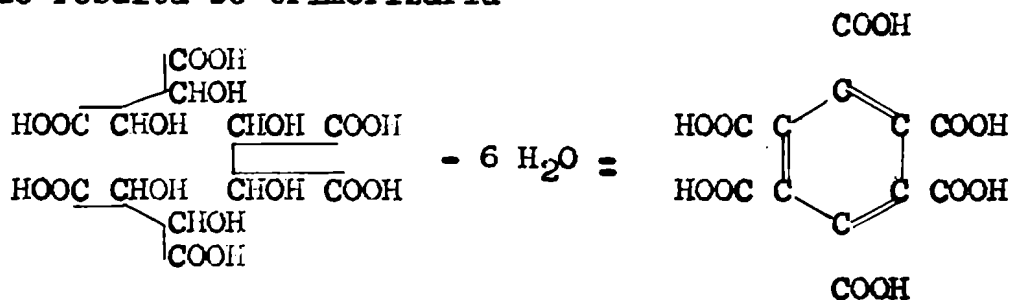
El precipitado se solubilizó en ácido clorhídrico diluido, precipitando el cobre con hidrógeno sulfurado. Se filtró, se evaporó, y se obtuvo alrededor de 20 grs. de un ácido málico bastante coloreado.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN POR SÍNTESIS DEL ÁCIDO MELLÍTICO.

Ante la posibilidad de dar con un camino más expeditivo para lograr el ácido mellítico, hemos buscado entre los métodos de obtención por síntesis.

Un método, citado por Karrer, y atribuido a M. Freund, parte del benceno y el cloruro de dimetilmalonilo, que conducido por reiteradas condensaciones y reducciones, pasando por cetonas cíclicas e hidrocarburos policíclicos, conduce a un derivado exasustituido del benceno, que en la oxidación suministra ácido mellítico. No hemos ido a la fuente de la cita, por haber encontrado otros métodos que nos parecieron más fáciles de practicar.

Otra referencia, nos remitió a un trabajo interesante del punto de vista estructural. Se trata de la obtención de mellítico por descomposición térmica del tartrato de potasio. Este perdería dos moléculas de agua internamente, y el resto que resulta se trimerizaría



Debiendo lamentar que el rendimiento de esta reacción sea muy bajo (23).

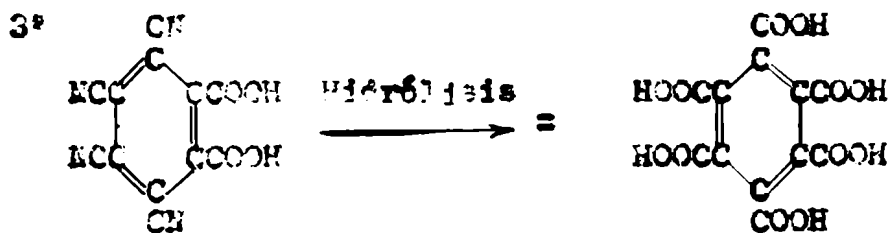
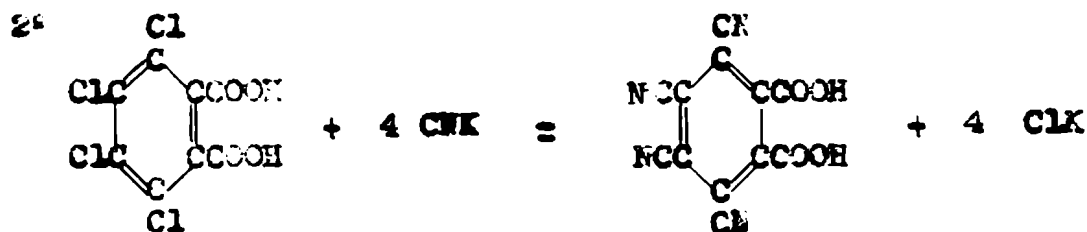
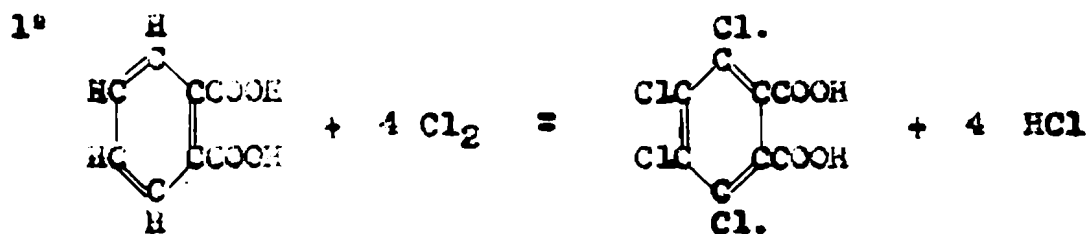
La técnica puesta en práctica por nosotros, (24) parte del anhídrido ftálico. Damos a continuación detalles de la misma.

OBTENCION DEL ACIDO MELLITICO A  
PARTIR DEL ANHIDRIDO FTALICO.

La técnica que nos pareció mas viable para lograr el ácido mellítico (24) trata el ácido tetracloreftálico en autoclave, con cianuro de potasio, cianuro cuproso y álcali, a 180 - 200°C., hasta que se produce la hidrólisis del tetranitrilo, operación que se puede dar por terminada a las ocho o diez horas. El fendimiento es bueno, y el producto que se obtiene es de facil purificación. En lo que respecta a la operación de hidrelisis, no presento ninguna dificultad. En una primera operación nos llamó la atención la falta de concordancia entre las medidas leídas en el manómetro y en el termómetro del autoclave. En efecto, a los 180 grados, que es la temperatura indicada por la técnica, en lugar de quince atmósferas, que es la presión correspondiente según las tablas, leíamos entre 18 y 19, cosa que nos explicamos en una segunda operación al abrir el robinete de salida de gases, con lo que comprobamos un fuerte olor a amoniaco. Este hecho, ademas de justificar el incremento de la presión, nos evidenció la marcha de la hidrólisis.

Daremos a continuación las técnicas seguidas para preparar las sustancias necesarias para obtener el ácido mellítico por este método.

En lo que respecta al formulao que interpreta la obtención por síntesis del ácido melítico, según esta técnica, sería:

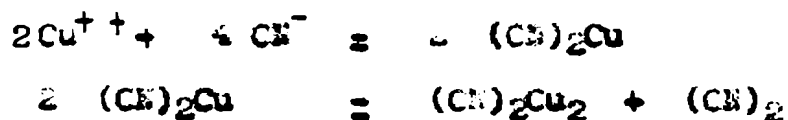


## PREPARACION DEL ACIDO TATRACLOROFTALICO

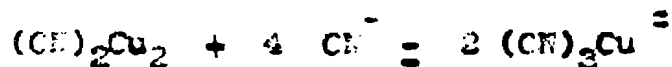
Hemos encontrado dos citas distintas que conducian a la alogenación directa del anhídrido ftálico. Una de ellas, utiliza cloruro férrico como catalizador, y la otra iodo. Esta última, que es la adoptada por nosotros, hace burbujear el cloro en una solución de anhídrido ftálico en ácido sulfúrico concentrado (25) según detalles que veremos en la descripción de la parte experimental.

## PREPARACION DEL CIANURO CUPROSO

En un principio, creíamos poder preparar el cianuro cuproso utilizando un método que es indicado para preparar el cianuro, y que consiste en verter solución de cianuro de potasio sobre solución de sulfato de cobre. La reacción es:

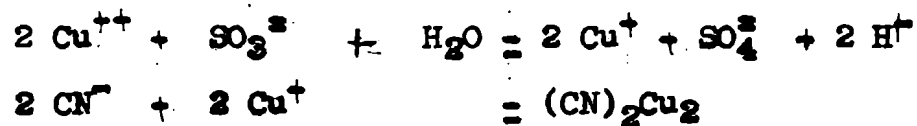


Dada la gran insolubilidad del cianuro cuproso, ( $K = 0,5 \times 10^{-27}$ ) este se podría separar del sulfato de potasio que quedaría en solución, y en lo que respecta al cianuro, sería fácilmente eliminable por ser un gas. Pero el producto así obtenido es pardo, muy impuro, estando las impurezas constituidas fundamentalmente por el paraciano-eno. Con el objeto de purificar el producto así obtenido, se nos ocurrió complejarlo para disolverlo, cosa que hicimos, en solución de cianuro de potasio:



De la solución del complejo cuproso, se precipita el cianuro cuproso por acidificación con ácido clorhídrico, mientras las impurezas quedan en solución.

El método puede utilizarse, pero resulta más ventajosa una técnica hallada posteriormente (26) según la cual, se precipita el cianuro cuproso por acción del cianuro de potasio sobre el sulfato cúprico, en presencia de ácido sulfuroso como reductor, según la expresión:





## CONSTRUCCION DEL AUTOCLAVE

Hemos debido abocarnos a la construcción del aparato autoclave para poder realizar la hidrólisis del tetraclorofénico, por cuanto ésta se produce a 180° C. en recipiente cerrado según la técnica detallada oportunamente.

Para en la continuación detalles sobre el cálculo previo a la construcción del autoclave, por lo que respecta a la tensión de trabajo de la pared del recipiente, y de los tornillos de ajuste de la tapa.

- 1) La tensión de trabajo de la pared está dada por la fórmula siguiente:

$$t = \frac{P_i D}{2 E}$$

Donde:  $P_i$  = Presión interna = 20 atmosferas métricas

$$= 20 \text{ Kg./cm}^2$$

D = Diámetro del recipiente = 21 cm.

E = Espesor del tubo = 1,1 cm.

Sustituyendo en la expresión dada por sus valores respectivos tenemos:

$$p = \frac{20 \cdot 21}{2 \cdot 1,1} = 191 \text{ Kg./cm}^2$$

El valor calculado es muy inferior a la tensión admisible para el acero común ( $\sigma_{adm.} = 1.200 \text{ Kg./cm}^2$ )

- 2) La tensión de trabajo de los tornillos que sujetan la tapa está dada por la fórmula:

$$t = \frac{\frac{\pi}{4} D^2}{N \frac{\pi}{4} d^2} P_i = \frac{D^2 P_i}{N d^2}$$

Donde:  $N =$  Numero de tornillos  $= 14$

$d_t =$  Diametro de los tornillos  $= 1,43$  cm.

Sustituyendo en la expresión dada por sus valores respectivos, tenemos:

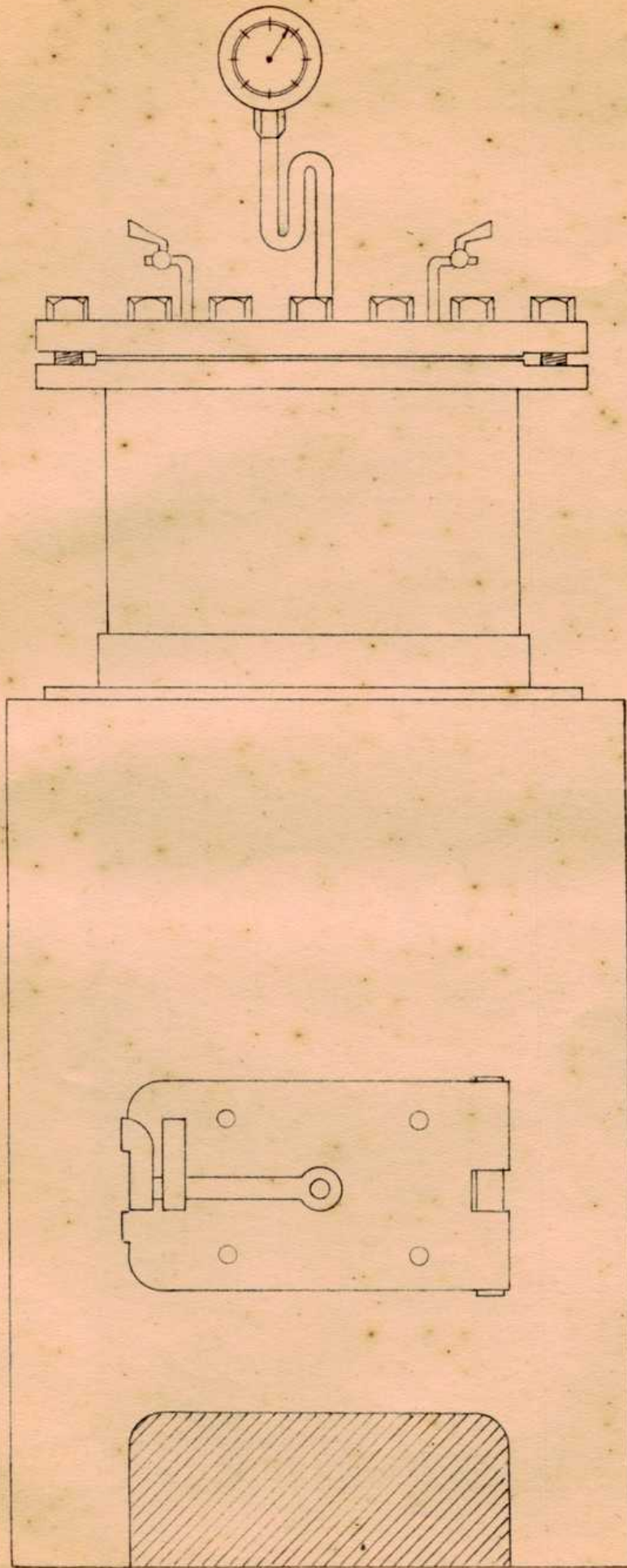
$$\frac{21^2 \cdot 20}{14 \cdot 1,43^2} = 446 \text{ Kg./cm.}$$

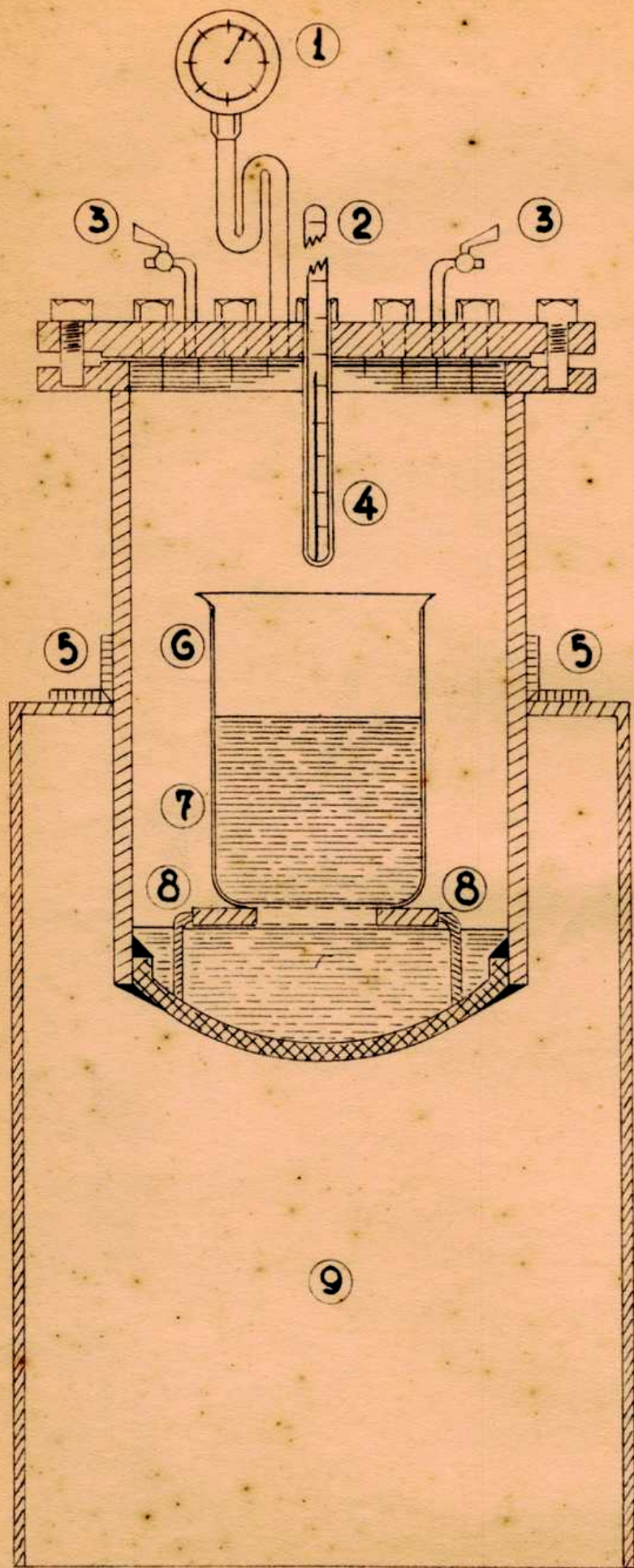
Tambien en este caso, el valor encontrado es mucho menor que el de la tensión admisible para el acero común (  $\sigma_{adm.} = 1.200 \text{ Kg./cm.}$  ) .En lo que respecta a la construcción del fondo, este era de un material del mismo espesor que el caño, y fué introducido en el mismo a presión y en caliente, y soldado luego por dentro y por fuera, con lo que suponemos que su resistencia es semejante a la de el tubo mismo.

Y, por último, las bridas de la parte superior fueron soldadas por dentro y por fuera y luego torneadas. Podemos suponer entonces que tambien estas constituyen una sola pieza con el cuerpo del aparato.

## REFERENCIAS DEL AUTOCLAVE

- 1 Manómetro
  - 2 termómetro
  - 3 grifos para entrada o salida de gases, con prensa estopa
  - 4 Vaina para el termómetro
  - 5 Soportes en que se apoya el cuerpo del autoclave
  - 6 Vaso de precipitados que contiene la solución en reacción
  - 7 Solución en reacción
  - 8 Soporte de fierro en que se apoya el vaso de precipitados
  - 9 Zona de calentamiento
-





**OBTENCION DEL ACIDO MELITICO POR  
SINTESIS. -PARTE EXPERIMENTAL-.**

**PREPARACION DEL ANHIDRIDO TETRACLOBOFTALICO. (25)**

Se colocan en un balón 200 gramos de ácido sulfúrico fumante, de cincuenta por ciento de anhídrido sulfúrico, cincuenta gramos de anhídrido ftálico, y diez gramos de yodo. El todo se calienta en un baño de aceite, mientras se hace burbujear en la masa líquida una corriente de cloro.

Durante las primeras cinco horas, se calentó a setenta grados, elevando, una vez transcurridas estas, la temperatura a cien grados. A las treinta y cinco horas, se elevó la temperatura a ciento ochenta grados, manteniendo dicha temperatura por cinco horas, al cabo de las cuales la masa se cuaja en una papilla cristalina.

Una vez transcurridas las cuarenta horas citadas de calentamiento, se deja enfriar la masa y se filtra sobre un vaso poroso, lavando con agua. El ácido sulfúrico que pudiera subsistir, se elimina por digestión con agua a cien grados.

Se obtienen buenos cristales, de punto de fusión 250°C.

---

## PREPARACION DEL ACIDO MELITICO A PARTIR DEL TETRACLOROFTALICO

Se calienta en autoclave durante 10 horas a 180°C. 30 gramos de acido tetracloroftalico con 11,2 gramos de hidroxido de potasio, 65 gramos de cianuro de potasio, 27 gramos de cianuro cuproso y 350 gramos de agua.

Una vez terminada la operaci3n el agua esta combinada completamente. El contenido del autoclave es solido, en parte cristalizado. Se disuelve este en agua caliente, y se agrega 185 gramos de acido clorh3drico al 25 % exento de hierro. Se hace desprender el acido cianh3drico calentando a ebullici3n, separando por filtraci3n el cianuro cuproso. En el filtrado se precipita el cobre con sulfh3drico, se vuelve a filtrar, y el liquido que pasa se evapora a seco. Se obtiene asi aproximadamente cuarenta gramos de acido impuro.

Esta tecnica proporciona un producto en el que se ve un abundante cristalino constituido por melato de amonio, cloruro de amonio, y otras impurezas, pero con pocas sustancias resinosas, las que por otra parte, difieren mucho de las sustancias resinosas que perturban la purificaci3n en el metodo de obtenci3n por oxidaci3n. Estas sustancias son, ademas, absorbidas por el carbon activado, cosa que no ocurría con aquellas.

Estas impurezas son, tambien, como en el caso de la obtenci3n por oxidaci3n, retenidas por la acci3n defecante de la

sal de cobre, pero en solución tenemos diversas técnicas eficaces para eliminarlas. Son estas, la ya citada de tratar la solución con carbon activado, o saturación de la solución concentrada con amoniaco gaseoso, con lo que precipita la sal de amonio, o aún, lavar el ácido melítico impuro obtenido con ácido nítrico concentrado, filtrando después de un rato por succión a través de una placa filtrante, y secar el producto así obtenido en estufa a 150°. Este último método, tiene sobre la precipitación de la sal de amonio la ventaja de dar directamente el ácido, nosotros purificamos pasando por la sal de amonio, puesto que nuestro objeto era reducirlo, operación que se hace precisamente sobre esa sal.

#### PROPIEDADES DEL ACIDO MELITICO.

El ácido melítico cristaliza en agujas incoloras, fácilmente solubles en agua, alcohol y éter. Su punto de fusión, en vaso cerrado, es de 286/288. Al ser calentado, se descompone en anhídrido piro-melítico, agua y anhídrido carbonico.

Se le encuentra como sal de aluminio ( piedra miel) en algunos yacimientos de lignito. Se condensa con el resorcinol y aminofencoles, y da colorantes del tipo de las ftaleinas y rodaminas. (27)

---



## REDUCCION DEL ACIDO MELITICO A EXAHIDROMELITICO

La reducción del ácido melítico a exahidromelítico, no presenta mayores dificultades, siguiendo la técnica de Bayer (28).

La reducción se hace con amalgama de sodio, al cuatro o cinco por ciento, la que se vierte sobre la solución de melato de amonio. Para ello, se preparó una solución al diez por ciento de melato de amonio, que fué reducido con un fuerte exceso de amalgama de sodio, que se agregó por porciones y agitando. A medida que la alcalinización del medio del medio se acentúa, el desprendimiento de hidrógeno se hace mas lento, por cuya razón, esta operación puede, como en nuestro caso tardar alrededor de doce horas. Una vez terminada la reducción, se neutraliza con ácido acético, y se precipita el exahidromelítico con acetato de plomo, filtrando luego el exahidromelato de plomo blanco, que después de lavado, se suspende en agua, para precipitar el plomo como sulfuro mediante una corriente de ácido sulfhídrico. Separado el sulfuro de plomo por filtración, queda en solución el ácido, exahidromelítico, que se evapora a sequedad. Al evaporarse, la solución adquiere en un momento dado una consistencia siruposa, ya observada por los autores de la cita, pudiéndose terminar el secado sobre sulfurico.

## PROPIEDADES DEL ACIDO EXAHIDROMELITICO

La literatura describe dos formas isómeras del ácido exahidromelítico. Una de ellas, el ácido exahidromelítico propiamente dicho, es la obtenida directamente por reducción de la sal amónica del ácido melítico con amalgama de sodio al cuatro o cinco por ciento, y la otra, o ácido iso - exahidromelítico, resulta por tratamiento de la primera con ácido clorhídrico acuoso durante varias horas, en tubo cerrado a ciento ochenta grados, aunque la transformación se produce también espontáneamente (sin necesidad de tratamiento alguno) con el transcurso del tiempo. Según A. Baeyer (29) son necesarios nueve meses para que se produzca la transformación espontáneamente.

La primera de las formas citadas, o ácido exahidromelítico propiamente dicho, que es la utilizada por nosotros en todos los ensayos, se presenta como un sólido blanco, higroscópico, que cuando está húmedo tiene consistencia siruposa, que recuerda al azúcar, y que una vez seco, es desmenuzable en un polvo blanco de aspecto cristalino.

Se disuelve fácilmente en agua y alcohol, y difícilmente en éter. Al ser calentado con ácido sulfúrico, desprende anhídrido carbónico y anhídrido sulfuroso, desmenuzándose a ácidos trimesínico, prénítico, melofánico y prenomálico (30).

Tratado con alcohol metílico en presencia de peróxido de hidrógeno, no es esterificable según Van Loon (31).

Por calentamiento en tubo cerrado, del ácido exahidro-  
melítico, no se puede observar ninguna temperatura caracte-  
rística de fusión ni de descomposición. En cambio se puede  
precipitar la sal de plata, de fórmula  $\text{Ag}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ , en la que  
puede apreciarse la descomposición por encima de ciento cin-  
cuenta grados. También precipita una sal de plomo, de fórmu-  
la  $\text{Pb}_3\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ , como sedimentos amorfos un poco solubles  
en agua.

---

E L E C T R O L I S I S

## APARATO UTILIZADO

Se realizaron las electrólisis que se pasará a detallar, para lo cual se utilizó el aparato representado en la figura número 2, tratando de determinar de la comparación de los datos obtenidos, la influencia de la concentración, temperatura, amperaje, alcalinidad, y densidad de la corriente. La solución en estudio, se electrolizó en la célula indicada en la figura, utilizando como electrodos una placa de 8 cm<sup>2</sup> de superficie, y un alambre de 0,5 mm<sup>2</sup> de sección y 6 cm. de largo, ambos de platino.

Los gases desprendidos durante la reacción, pasan al frasco lavador marcado con el número 11 en la figura, en cuyo interior se fijaría el benceno como dinitroderivado con mezcla nitrante, utilizando para ello la mezcla recomendada por Allen's (32), consistente en un volumen de ácido nítrico de densidad 1,5 y dos volúmenes de ácido sulfúrico de densidad 1,85 en frío. Los gases remanentes, eran lavados con agua en el frasco lavador número 12, y luego secados con cloruro de calcio en la torre señalada con el número 13, para pasar luego, a través del sistema de absorción número 14, sobre una solución de potasa, donde por diferencia de pesada sería determinada la cantidad de anhídrido carbónico desprendido en cada experiencia.

Todas las uniones del aparato son esmeriladas, efectuándose los contactos eléctricos a través de mercurio, con el objeto de lograr un cierre hermético. En todos los casos se

trabajé con 20 cm<sup>3</sup> de solución, por ser esta la cantidad exactamente necesaria para cubrir justamente los electrodos.

El tiempo de duración de cada experiencia, fué de cuatro horas, por ser este margen de tiempo ampliamente superior al necesario para el pasaje de una cantidad de corriente tal que baste para electrolizar terminadamente a la solución mas concentrada de todos nuestros ensayos ( 15 por ciento) . En efecto, la cantidad de acido exahidromelítico contenido en veinte centímetros cúbicos de solución al quince por ciento, son tres gramos. Como 348 gramos (peso molecular) exigen 96.500 Coulombs X 6 = 579. 000 Coulombs, los tres gramos exigirán aproximadamente unos 5.000 coulombs, cantidad de corriente que trabajando a un Amper de intensidad pasan en 5,000 segundos, o sea menos de una hora y media. Destacamos que esa sería el tiempo mínimo que podríamos necesitar, por cuanto un Amper es la intensidad mínima usada en nuestras experiencias. Por supuesto, estos números suponen un aprovechamiento cuantitativo de la corriente.

#### ENSAYOS EN BLANCO REALIZADOS.

Siendo nuestro objetivo obtener benceno por descarboxilación del acido exahidromelítico, queremos destacar la experiencia realizada en un trabajo anterior (33) donde se probó que el dosage del benceno por este método es practicamente cuantitativo. Según esta referencia, cargando la célula con solución de hidróxido de sodio, y adicionando una cantidad determinada de benceno, al conectar la corriente el desprendimiento pasoso termina por producir el arrastre cuantitativo del benceno,

cosa comprobada por la concordancia encontrada en el pesaje de meta dinitrobenzosa. Por otra parte, en un ensayo previo hecho con una solución de ácido oxalídico, evidenciamos el desprendimiento de anhídrido carbónico, haciendo burbujear los gases desprendidos en agua de barita. El nudo enturbiamiento característico, demostró un abundante desprendimiento de anhídrido carbónico. Ante la necesidad de valorar éste último, se hizo un nuevo ensayo en blanco, tendiente a comprobar si las pesadas realizadas estarían influenciadas por motivos ajenos al anhídrido carbónico fijado, como podría ser el arrastre de vapores nítricos por la corriente gaseosa. En esta último ensayo, se electrolizó una solución de hidróxido de sodio, comprobando que la potasa no acusaba aumento de peso.

---

## REFERENCIAS DE LA CELULA ELECTROLITICA

- 1 Termómetro
  - 2 Tapa de la célula, con cierre esmerilado, y provista de vaina para el termómetro, que llega hasta el fondo de la célula.
  - 3 Cuadro de resistencias.
  - 4 Resistencias.
  - 5 Terminales.
  - 6 Contactos, a través de mercurio, entre los terminales y los electrodos.
  - 7 Refrigerante interno de la célula.
  - 8 Electrodo.
  - 9 Electrodo.
  - 10 Tubos conductores de los gases.
  - 11 Vaso con mezcla nitrante.
  - 12 Vaso lavador con agua.
  - 13 Torre secadora, con cloruro de calcio.
  - 14 Fijador del anhídrido carbónico, con potasa, para determinarlo por pesada.
-



## Tesis de Posgrado

### Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 34

Ancho: 53

Descripción: Célula electrolítica

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

## ENSAYOS REALIZADOS

### Ensayo número 1

Efectuamos, en primer término, experiencias con la sal disódica (entiendase dos equivalentes de hidróxido de sodio por mol de ácido exahidromelítico) a la que se electrolizó con una intensidad de un Amper y una concentración del quince por ciento. La temperatura resulta perfectamente regulable en este caso particular, pues debido al bajo amperaje y alta concentración, la solución no impone condiciones de gran resistencia, pudiéndose, por lo tanto, fijar la temperatura en veinticinco grados, con solo hacer circular una débil corriente de agua por el refrigerante interno de la célula.

La cantidad desprendida de anhídrido carbónico, fué de 0,0956 gramos, lo que significa el 4,2 por ciento de la cantidad teórica, calculada en base a que 348 gramos de ácido exahidromelítico, totalmente descarboxilado, tendría que desprender  $44 \times 6 = 264$  gramos de anhídrido carbónico.

En cuanto a la cantidad de corriente necesaria para producirlos, como la célula trabajo cuatro horas a un Amper, circularon por ella  $3.600 \times 4 = 14.400$  Coulombs. Por lo tanto, fueron necesarios  $\frac{14.400}{0,0956} = 150.600$  Coulombs por gramo de anhídrido carbónico desprendido. En base a este último número, podemos calcular el rendimiento eléctrico o eficiencia de la corriente en lo que respecta a la reacción de descarboxilación. En base a que 44 gramos de anhídrido carbonico serian desprendidos por 96.500 Coulombs, resulta ser que nuestro rendimien-

to en esta experiencia del 1,5 por ciento.

Surge, del parrafo anterior, que el rendimiento quimico es bajo, pero superior al rendimiento electrico. Nos parece interesante anotar el producto de ambos rendimientos, que resulta ser 6,3 en este caso, para compararlo luego con otros ensayos.

En cuanto al benceno, se comprobó que por dilución de la mezcla nitrante, no se obtubo precipitado alguno, de donde se concluye que la reacción no produjo benceno.

#### Ensayo numero 2:

En el segundo ensayo, tratamos de mantener constantes todas las variables, a excepci3n de la intensidad de la corriente, que duplicamos. Trabajamos, por lo tanto, a dos Amper y 15 por ciento de concentraci3n

En este caso, ya no nos resultó tan facil regular la temperatura, que subi3 unos pocos grados por encima del ensayo anterior, debido a la mayor resistencia del electrolito. No obstante, podemos considerar que esta osciló durante toda la experiencia alrededor de los treinta grados.

Pesamos, en este caso, 0,628 gramos de anhídrido carbónico, lo que significa un rendimiento quimico del 28 por ciento. El rendimiento electrico correspondiente fué del 4,8. Encontramos, por lo tanto, con respecto al primer ensayo, un aumento del rendimiento de la reacción en lo que respecta al desprendimiento de anhídrido carbónico proveniente de la reacción de descarboxilación. Este aumento es mas notable en el rendimiento quimico que en el rendimiento electrico, pues

mientras aquel varia en la proporción de uno a siete aproximadamente, el rendimiento eléctrico solo lo hace en la proporción de uno a tres.

Tampoco en este caso se observó precipitación de meta-dinitrobenceno por dilución de la mezcla nitrante.

### Ensayo número tres

En esta experiencia se trabajó a cuatro Amperes, y el control de la temperatura se hizo más difícil aun en este ensayo. El agua que circularía por el refrigerante interno se hizo pasar previamente por un serpentín sumergido en hielo. No obstante, la temperatura fue de cuarenta y cinco grados.

El desprendimiento de gas carbónico se acentuó más aún, pues pesamos 1,540 gramos, lo que significa un rendimiento químico del 68 por ciento. El rendimiento eléctrico fue del 5,9 por ciento. Es de notar que mientras el rendimiento químico aumenta en la proporción de uno a diez y seis con respecto al primer ensayo, el rendimiento eléctrico solo lo hace en la proporción de uno a cuatro. No obstante, destacamos que este es el rendimiento mayor obtenido entre todas las experiencias realizadas.

Tampoco en esta experiencia se observó precipitación de meta-dinitrobenceno por dilución de la mezcla nitrante.

Con los datos comparativos de estos tres ensayos realizados, se construyó el gráfico representado con el número 1, del cual surge el incremento del rendimiento con el amperaje, incremento que es mucho más notable en lo que respecta al ren-

Ensayo	Nº	Amp.	Rto.Quim.	Rto.Elec.
	1	1	4,2	1,5
"	2	2	28	4,8
"	3	4	68	5,9

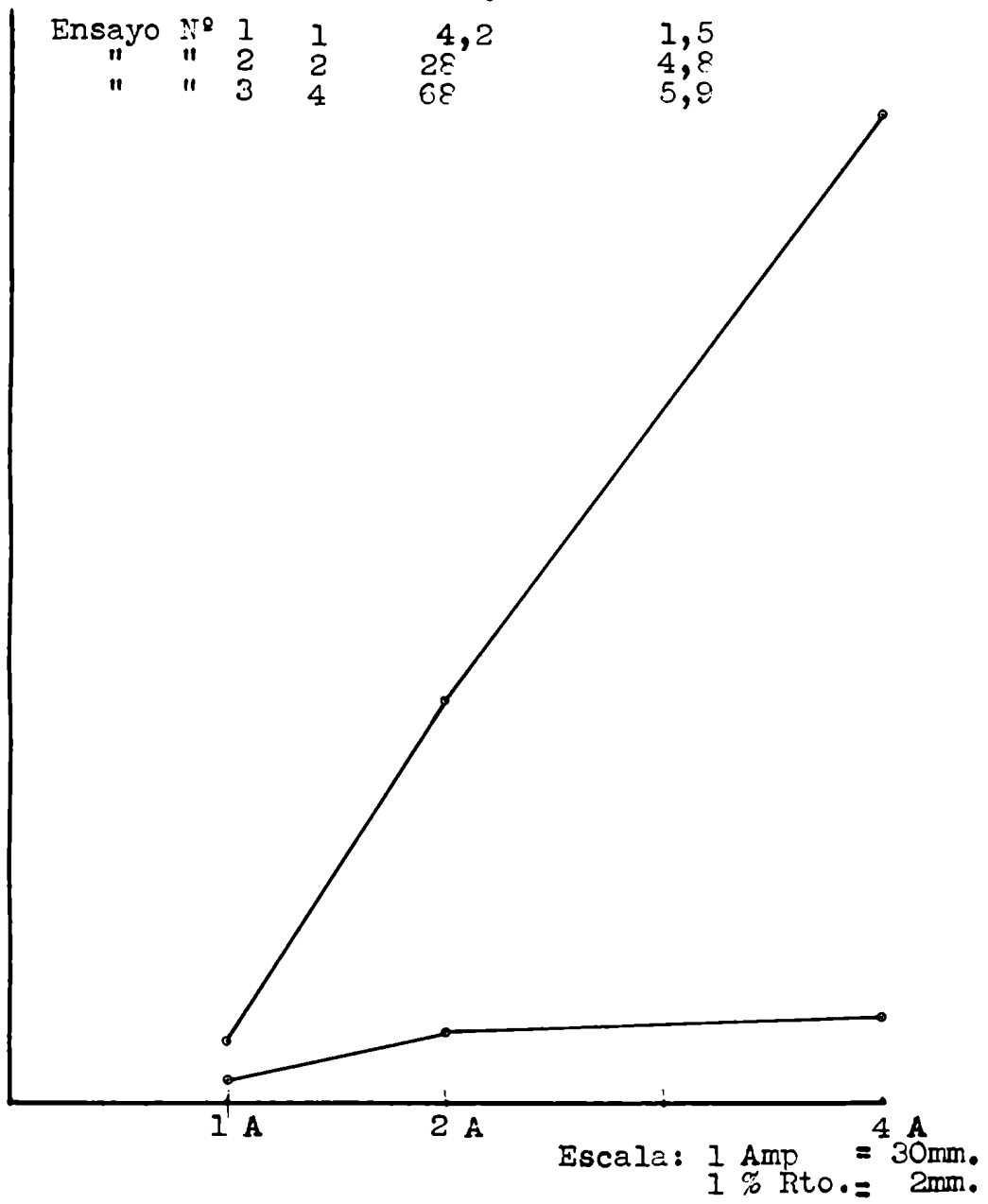


Gráfico Nº 1

diziente químico que en lo que respecta al rendimiento eléctrico.

#### Ensayo número 4

En esta experiencia nos propusimos observar la influencia de la concentración. Para ello, repetimos el ensayo número 1, modificando ésta solamente. Se trabajó con una concentración del diez por ciento.

Pesamos en este caso 0,271 gramos de anhídrido carbónico, lo que significa un rendimiento químico del diez y ocho por ciento, y un rendimiento eléctrico del 4,1 por ciento. De la comparación de este ensayo con el realizado en las mismas condiciones de amperaje y temperatura, pero a una concentración del quince por ciento (gráfico número 2) surge en forma evidente un notable aumento en el rendimiento con la disminución de la concentración.

Dado el aumento del rendimiento con el aumento de la intensidad de la corriente, observado en los tres primeros ensayos; y la disminución del rendimiento con el aumento de la concentración, deducidos de la comparación de los ensayos 1 y 4, en las mismas condiciones de intensidad de corriente y temperatura, la experiencia parece indicar que las condiciones ideales para llegar a la descarboxilación teórica total, serían precisamente esas, es decir, elevado amperaje, y baja concentración.

Tampoco en este ensayo se observó meta dinitrobenceno por dilución de la mezcla nitrante.

Ensayo N°	Conc.	Rto.Quim.	Rto.Elec.
1	15%	4,2	1,5
4	10%	18	4,1

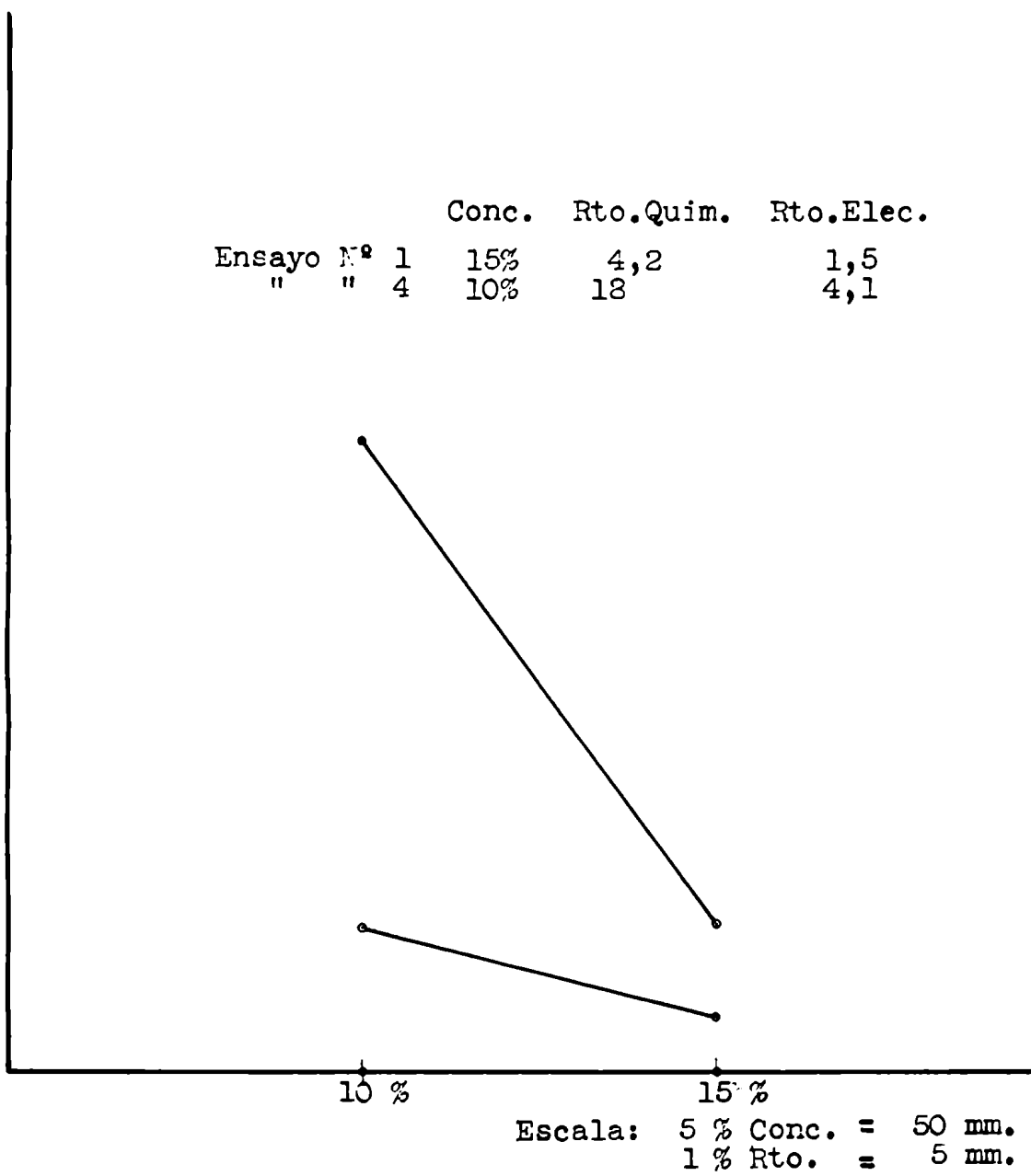


Gráfico N° 2

### Ensayo número 5

Colocándonos en las condiciones aconsejadas por las experiencias anteriores, trabajamos ahora a cuatro Amperes y cinco por ciento de concentración. La temperatura fué en este caso sumamente incontrolable. La célula se enfrió exteriormente con hielo y sal, y el agua que circularía por el refrigerante interno de la misma, se hacía pasar previamente por un serpentín enfriado con hielo y sal. La corriente de agua debía ser rápida para evitar que esta se congelara en el interior del serpentín. No obstante, con todas estas precauciones en lo que respecta a la refrigeración, la temperatura de esta experiencia fué de sesenta y cinco grados.

En esta experiencia se pesaron 0,270 gramos de anhídrido carbónico, lo que significa un rendimiento químico del treinta y seis por ciento, y un rendimiento eléctrico del uno por ciento.

No se observó meta-dinitrobenzene por dilución de la mezcla nitrante.

### Ensayo número 6

Decidimos repetir la experiencia anterior, tratando de evitar el desproporcionado aumento de temperatura. Así, después de desear por deficiente los enfriamientos ensayados anteriormente, sumergimos la célula en un recipiente con querosén, al que se iba adicionando periódicamente anhídrido carbónico sólido. En estas condiciones, logramos una temperatura estable en los cuarenta grados.



El gas carbónico pesado en esta experiencia, fueron 0,628 gramos, lo que significa un rendimiento químico del ochenta y dos por ciento, y un rendimiento eléctrico del 4,8 por ciento.

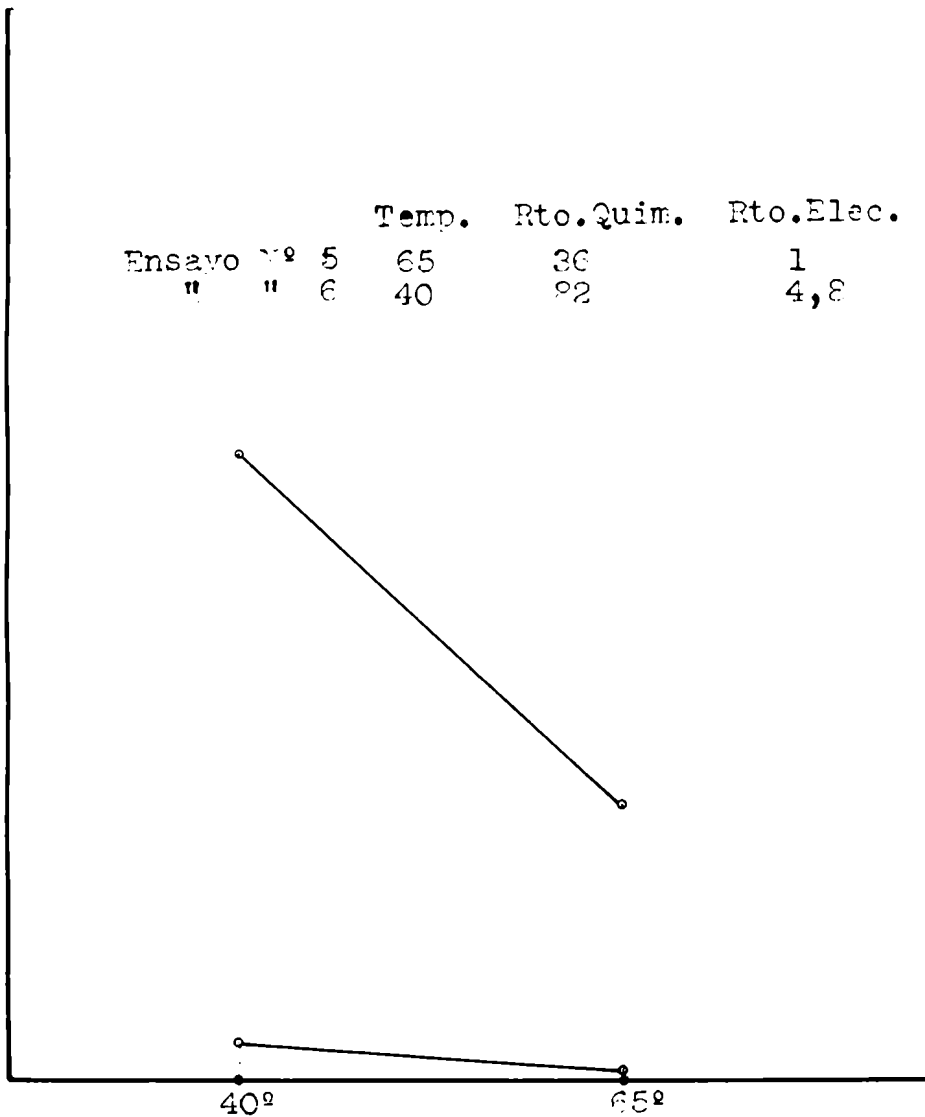
En el gráfico número tres, representamos los datos obtenidos en los ensayos 5 y 6, para establecer la comparación de los rendimientos químicos y eléctricos de los mismos por influencia de la temperatura.

### Ensayo número 7

Se trabajó con una intensidad de cuatro Amperes, y con una concentración del diez por ciento, a cincuenta grados de temperatura, determinando en la pesada 0,826 gramos de anhídrido carbónico desprendido, lo que significa un rendimiento químico del cincuenta y cinco por ciento, y un rendimiento eléctrico del 3,1 por ciento.

Los resultados de este ensayo, pueden compararse con los de los ensayos 3 y 6 (gráfico número 4). Se observa que los rendimientos químicos y eléctricos aumentan con el aumento de concentración. Este resultado parece contradictorio con el obtenido en el gráfico número 2, puesto que allí, el rendimiento aumentaba cuando disminuía la concentración a temperatura constante; y observemos que justamente, en los ensayos 3, 5 y 7, la temperatura no se mantiene constante, variando entre 45 y 65 grados, correspondiendo los rendimientos mas elevados a los ensayos realizados a temperatura mas baja, a pesar del aumento de la concentración. Por lo tanto, esta aparente anomalía, confirma la influencia decisiva de la tem-

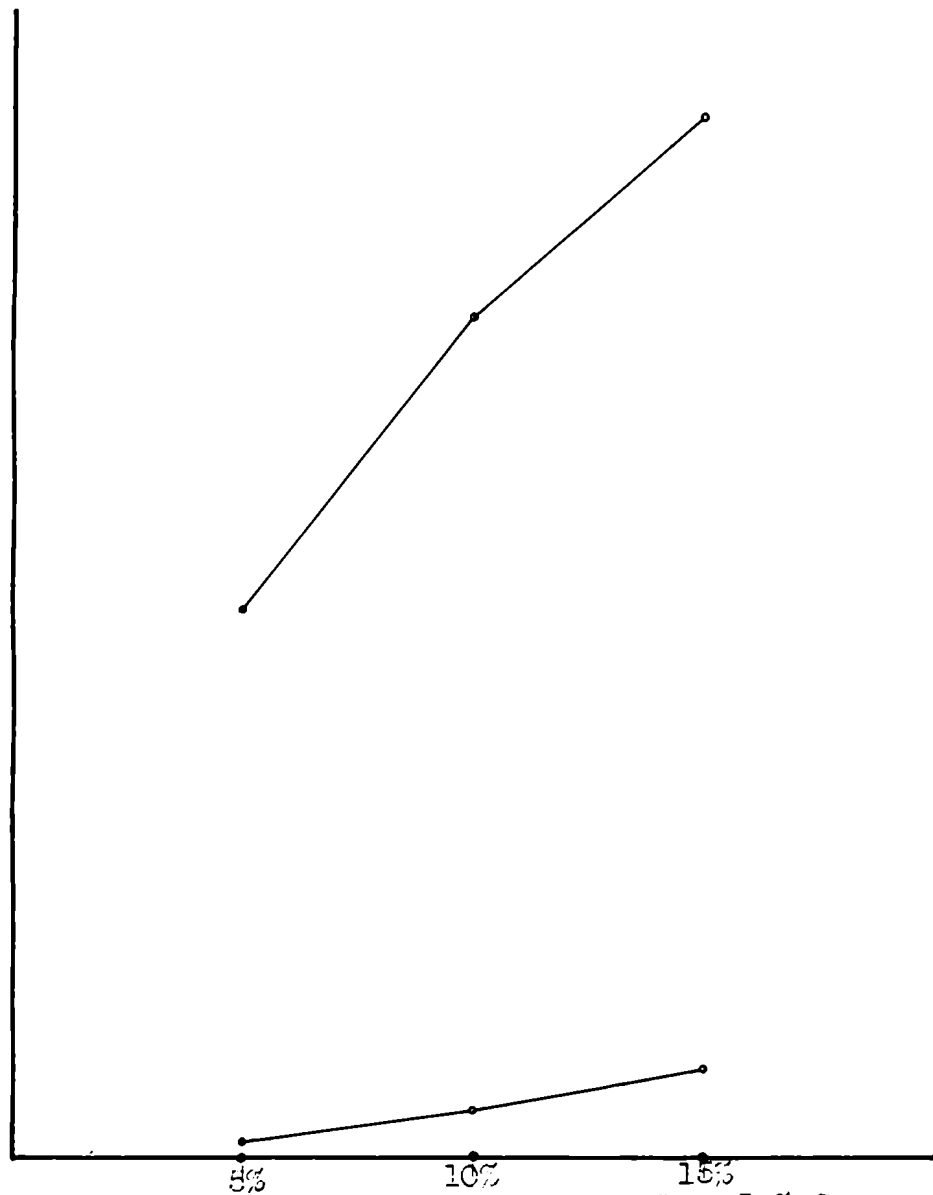
Ensayo N°	Temp.	Rto.Quim.	Rto.Elec.
5	65	36	1
6	40	92	4,8



Escala: 1 ° = 2 mm.  
 1% Rto. = 1 mm.

Gráfico N° 2

Ensayo	Nº	T	Conc.	Rto. Quir.	Rto. Elec.
	3	45	15%	68	5,9
"	"	7	10%	55	3,1
"	"	5	5%	36	1



Escala: 5 % Conc. = 30 mm.  
 1 % Rto. = 2 mm.

Gráfico Nº 4

peratura en el mismo sentido que se pone de manifiesto en el gráfico número 3, desde que esa influencia es capaz de lograr aumento de rendimiento, a pesar del aumento de concentración (gráfico número 2)

No se observó meta-dinitrobenzene por dilución de la mezcla nitrante.

#### Ensayo número 6

Se repitió el ensayo anterior a 600 Amper. El anhídrido carbónico pesado fué de 0,561 gramos. El rendimiento químico correspondiente es treinta y siete por ciento, y el rendimiento eléctrico es de 4,3 por ciento. La temperatura de trabajo fué de treinta y cinco grados. Los resultados de este ensayo los vincularemos mas adelante

No se obtuvo meta-dinitrobenzene por dilución de la mezcla nitrante.

#### Ensayo número 8

Se repitió el ensayo anterior, electrolizando sal exsódica, a la temperatura de treinta y cinco grados, pesando 0,586 gramos de anhídrido carbónico. El rendimiento químico resulta ser el treinta y nueve por ciento, y el rendimiento eléctrico 4,5 por ciento.

Todos los ensayos hasta ahora mencionados, fueron hechos, según dijimos, utilizando como ánodo una placa de platino de ocho cm<sup>2</sup> de superficie. Las densidades de corriente respectivas a cada ensayo, se consignan en el cuadro de valores dado a continuación. En este caso particular, el valor de

la densidad de corriente es:

$$\frac{I}{S} = 0,25 \frac{\text{AMP.}}{\text{cm}^2} = 25 \frac{\text{AMP}}{\text{cm}^2}$$

Las densidades de corriente, las expresaremos en todos los casos en  $\frac{\text{AMP.}}{\text{cm}^2}$ .

Los resultados obtenidos en esta experiencia, se vincularan con los resultados de ensayos posteriores.

No se obtuvo, por dilución de la mezcla nitrante meta-dinitrobenzeno

### Ensayo número 10

Se repitió el ensayo anterior invirtiendo la polaridad. El anhídrido carbónico pesado fué 0,115 gramos, lo que significa un rendimiento químico del 7,6 por ciento, y un rendimiento eléctrico del 1,0 por ciento.

Habiendo sido, en este caso, utilizado como anodo un alambre de platino de 0,5 mm. de sección y 6 cm. = 60 mm. de largo, calcularemos la densidad de la corriente.

Diámetro del electrodo: 0,5 mm.

Circunferencia del mismo:  $3,1416 \times 0,5 = 1,6$  mm.

Superficie lateral:  $1,6 \times 60 = 96$  mm.

Considerando que la superficie útil del electrodo es solo aquella que esta enfrentada a la placa, suponemos superficie útil a la mitad de la total:

Superficie útil del electrodo:  $\frac{96}{2} = 48 \text{ mm}^2 \approx 50 \text{ mm}^2$

Densidad de la corriente:  $\frac{2}{50} = 0,04 \frac{\text{AMP}}{\text{cm}^2} = 400 \frac{\text{AMP}}{\text{cm}^2}$

Los resultados de este ensayo, se pueden comparar con los de la experiencia número 9, como puede verse en el gráfico número 5. Se observa que al aumentar la densidad anódica de corriente, disminuye el rendimiento, a asperas y temperatura constante. Recordemos (gráfico número 1) que los rendimientos aumentaban con el aumento de la intensidad, que, a superficie anódica constante, implica también aumento de la densidad anódica de corriente. La aparente contradicción entre los gráficos números 1 y 5, surge de que en el gráfico número uno se mantuvo constante la intensidad de la corriente.

Otra interpretación de estas variaciones, podría ser que la curva que da la variación del rendimiento con la densidad anódica de corriente tenga un máximo, que estaría comprendido entre 50 y 400 Amp/Lm<sup>2</sup>. El resultado práctico para nosotros, es que muy altas densidades de corriente no son convenientes para aumentar el rendimiento.

#### Ensayo número 11

Se trabajó con ácido exahidromalítico puro, a dos Asp. y al 10 por ciento. La temperatura fue de treinta grados.

Se pesaron 0,139 gramos de anhídrido carbónico, lo que significa un rendimiento químico del 9,33 por ciento, y un rendimiento eléctrico del 1,1 por ciento.

Comparando los resultados obtenidos en los ensayos números 11, 8 y 9, es decir, aquellos en que se trabajó con ácido puro, sal disódica, y sal exasódica, construimos el gráfico número 6, en el que representamos la influencia de la alcalinidad en el rendimiento.



Ensayo N°	Alcal.	Rto. Quím.	Rto Elec.
11	0	9,33	1,1
" "	2	37	4,3
" "	6	39	4,5

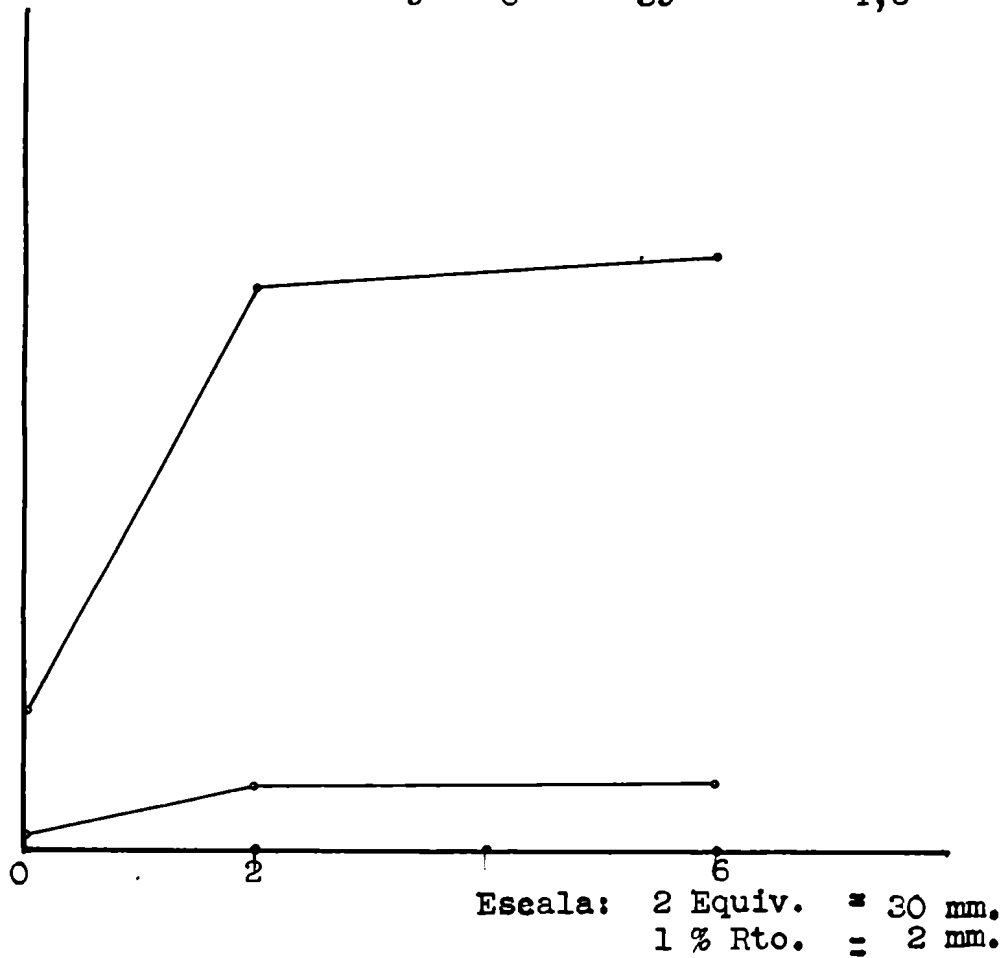


Gráfico N° 6



## Datos obtenidos en los ensayos de electrólisis del ácido exahidromellítico

Nº	Placa Anodo	Tiempo hs.	Amp.	Densidad de la Corriente	Conc. Temp. % °C.	Gs. de CO <sub>2</sub>	Gs. de Benceno	% de CO <sub>2</sub>	Coulomb. CO <sub>2</sub>	Rendimiento de la Corriente en Kolbe	Producto Químico % %Eléctrico
1	Sal. Disódica	4	1	12,5 A Dm <sup>2</sup>	15	0,0956	0	4,2	150.600	1,5 %	6,3
2	"	4	2	25 "	15	0,628	0	28	45.860	4,8 "	134,4
3	"	4	4	50 "	15	1,540	0	68	37.400	5,9 "	401,2
4	"	4	1	12,5 "	10	0,271	0	18	53.136	4,1 "	73,8
5	"	4	4	50 "	5	0,270	0	36	213.333	1 "	36
6	"	2	4	50 "	5	0,628	0	82	45.860	4,8 "	393,6
7	"	4	4	50 "	10	0,826	0	55	69.730	3,1 "	170,5
8	"	4	2	25 "	10	0,561	0	37	51.340	4,3 "	159,1
9	Sal. Exasódica	4	2	25 "	10	0,586	0	39	49.150	4,5 "	175,5
10	Sal Exasódica Placa Catodo	4	2	400 "	10	0,115	0	7,6	250.430	0,9 "	6,84
11	Acido Puro Placa anodo	4	2	25 "	10	0,139	0	9,33	207.190	1,1 "	10,26